Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen Titrationskurven

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Albrecht Binder
aus Stuttgart

Marburg/Lahn 1973

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen Titrationskurven

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Albrecht Binder
aus Stuttgart

Marburg/Lahn 1973

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Gedruckt mit Unterstützung des
Marburger Universitätsbundes

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 17. Jan. 1973
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Febr. 1973
Berichterstatter: Prof. Dr. S. Ebel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Klamberg

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Horst Böhme und Herrn Professor Dr. Klaus Hartke geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Siegfried Ebel.

Für alle Hilfe und jegliche Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
1.1.	Der Einfluß der Dissoziationskonstanten auf die Wirkung einiger Arzneistoffe	1
1.1.1.	Die Resorption schwacher Säuren und Basen aus dem Magen-Darm-Trakt in Abhängigkeit von ihrem pK-Wert	1
1.1.2.	Die Ausscheidung schwacher Säuren	4
1.1.3.	Die antibakterielle Wirksamkeit der Sulfonamide in Abhängigkeit von ihrem pK-Wert	5
1.2.	Die Definition der Dissoziationskonstante und des Ionenprodukts des Wassers	8
1.3.	Der Aktivitätskoeffizient	12
2.	Methoden zur Bestimmung der Dissoziationskonstante	15
2.1.	Bestimmung der Dissoziationskonstante aus photometrischen Messungen	15
2.2.	Bestimmung der Dissoziationskonstante aus Leitfähigkeitsmessungen	17
2.3.	Bestimmung der Dissoziationskonstante aus EMK-Messungen	21
2.4.	Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen Titrationskurven	22
2.4.1.	Bestimmung von pK aus $pH(V_E/2)$	22
2.4.2.	Bestimmung von K_s^c aus der pH-Differenz in der Nähe des Äquivalenzpunktes	23
2.4.3.	Bestimmung der Dissoziationskonstanten über die Linearisierung der Titrationskurve	24

Seite

3.1. Die exakte Ableitung der Dissoziationskonstanten aus dem Basisgleichungssatz 27

3.1.1. Schwache ungeladene Säuren 28

3.1.2. Schwache geladene Säuren vom Typ der Ammoniumsalze 31

3.1.3. Schwache ungeladene Basen 33

3.1.4. Schwache geladene Basen 34

3.2. Berechnung der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren bzw. Basen über die Linearisierung der Titrationskurve unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten 36

3.2.1. Schwache ungeladene Säuren 37

3.2.2. Schwache positiv geladene Säuren vom Typ der Ammoniumsalze 38

3.3. Problematik der Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten 40

3.4. Bestimmung des Endpunkts der Titrationskurve durch Optimierung der Ausgangskonzentration 44

4. Titrationen mit Fällungen der freigesetzten Basen 49

4.1. Berechnung von Titrationskurven mit Fällungen während der Titration 49

4.2. Auswertung von Titrationskurven, während deren Aufnahme eine Fällung der freigesetzten Base eintritt 52

5. Titrationen in gemischten Lösungsmittelsystemen 56

5.1.1. Die Dielektrizitätskonstante von Lösungsmittelgemischen 57

Seite

5.1.2. Aktivität und Ionenprodukt des Wassers in Lösungsmittelgemischen 57

5.1.3. Ionisation - Dissoziation 58

5.1.4. Elektrodensysteme 59

5.2. Berücksichtigung der Aktivität des Wassers in gemischten Systemen - oder der scheinbaren Eigendissoziation eines Lösungsmittelgemisches bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten 60

6. Meßproblematik 63

6.1. Kombinierte Glaselektrode 63

6.2. Meßkette ohne Überführung - Glas-Silber/Silberchlorid 65

6.2.1. Bestimmung des Standardpotentials der Silber/Silberchloridelektrode 66

6.3. Das Ionenprodukt des Wassers 68

6.3.1. Bestimmung der Eigendissoziation des Wassers bzw. des Lösungsmittelsystems 69

7. Rechenprogramme 70

7.1. Programm KW-PLOT 71

7.1.1. Programmbeschreibung 71

7.1.2. Dateneingabe 73

7.1.3. Rechenprotokoll eines Arbeitslaufes 75

7.1.4. Protokollausdruck der Ergebnisse 82

7.2. Programm KS-BER6 86

7.2.1. Programmbeschreibung 86

7.2.2. Dateneingabe 90

Seite

7.2.3. Rechenprotokoll eines Arbeitslaufes 93

7.2.4. Protokollausdruck der Ergebnisse 101

7.3. Programm KS-LIN 103

7.3.1. Programmbeschreibung 103

7.3.2. Dateneingabe 107

7.3.3. Rechenprotokoll eines Arbeitslaufes 108

7.3.4. Protokollausdruck der Ergebnisse 116

7.4. Programm AZ-2-FLG 121

7.4.1. Programmbeschreibung 121

7.4.2. Dateneingabe 122

7.4.3. Rechenprotokoll eines Arbeitslaufes 123

7.4.4. Protokollausdruck der Ergebnisse 126

8. Durchführung der Messungen 127

8.1.1. Standardpotential der Meßkette Glas-Ag/AgCl und Eigendissoziation des Lösungsmittels 127

8.1.2. Steilheit und pH_o der kombinierten Glaselektrode 127

8.1.3. Verwendete Meßelektroden 127

8.2. Registrierung der Titrationskurven 128

8.2.1. Titrationen mit dem KNICK - Präzisions-pH-Meter 129

8.2.2. Titrationen mit dem Potentiographen METROHM E 436 129

8.2.3. Titrationen mit der automatischen Titriereinheit 129

8.3. Durchführung der Titrationen 130

Seite

8.4. Reagenzien 131

8.5. Gemischte Lösungsmittelsysteme 131

9.1. Zusammenfassung 132

9.2. Ergebnisse 135

Zeichenerklärungen 143

Literaturverzeichnis 145

Anhang: Tabellen mit Ergebnissen 148

1. Einleitung

Sehr viele als Pharmaka verwendeten Wirkstoffe führen in ihrem Molekül Gruppen mit schwach sauren bzw. basischen Eigenschaften. Da die pH-Verhältnisse im Magen-Darm-Trakt innerhalb enger Grenzen vorgegeben sind, hängt bei peroraler Applikation die Resorption der Arzneistoffe von ihrem Dissoziationsgrad ab, der auch die Verteilung zwischen den verschiedenen Flüssigkeitsräumen (Compartments) des Körpers beeinflußt. In manchen Fällen ist die Wechselwirkung zwischen Pharmakon und Rezeptor unmittelbar vom pK^a-Wert der Arzneisubstanz abhängig. Die Dissoziationskonstante des Arzneistoffes und der den Rezeptor umgebende Elektrolyt bestimmen den Dissoziationsgrad und damit die pharmakologische Wirksamkeit der Substanz [15] .

Der pK-Wert einer Substanz ist daher für den Pharmakologen eine wichtige Hilfsgröße für die Beurteilung ihres pharmakokinetischen Verhaltens und ihrer Wirkung.

1.1. Der Einfluß der Dissoziationskonstanten auf die Wirkung einiger Arzneistoffe

1.1.1. Die Resorption schwacher Säuren und Basen aus dem Magen-Darm-Trakt in Abhängigkeit von ihrem pK-Wert

Die Magenschleimhaut trennt zwei Kompartimente von sehr unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzung. Während der Magensaft infolge seines Salzsäuregehaltes ungefähr pH 1

besitzt, herrscht im Plasma ein pH von 7,4. Bei einem derart starken pH-Gefälle zu beiden Seiten der Mucosa differiert der Dissoziationsgrad einer schwachen Säure bzw. Base in Magen und Plasma sehr stark. Für das Konzentrationsverhältnis Säure/Base gilt näherungsweise die HENDERSON-HASSELBALCH'sche Gleichung (1). Danach ist eine schwache Säure mit einem fiktiven pK^a-Wert von 3 im Plasma in einem Verhältnis 25 000 : 1, im Magensaft dagegen nur im Verhältnis 0,01 : 1 dissoziiert. Entsprechendes gilt für schwache Basen.

$$pH = pK^c + \log \frac{[Az^-]}{[HAz]} \qquad (1)$$

$$\frac{[Az^-]}{[HAz]} = 10^{(pH - pK^c)} \qquad (2)$$

Daraus folgt, daß schwache Säuren leicht und schnell im Magen resorbiert werden, schwache Basen dagegen nur schlecht (im schwach alkalischen Milieu des Darmes umgekehrt), da die Schleimhaut des Magen-Darm-Traktes, wie andere biologische Membranen, für Ionen praktisch undurchlässig ist [2 3]. Im Gleichgewichtszustand liegt der undissoziierte Anteil eines schwachen Elektrolyten auf beiden Seiten der Membran in der gleichen Konzentration vor. Seine Gesamtkonzentration ist jedoch stets auf der Seite der stärkeren Dissoziation größer.

Die Gesamtkonzentration eines Arzneistoffes in zwei aneinandergrenzenden Flüssigkeitsräumen, die durch eine biologische Membran getrennt sind, ist also von ihrem pH-Gradienten und dem pK^a-Wert des Pharmakons abhängig. Da die Dissoziations-

konstante den Anteil an dissoziierter schwacher Säure bzw. Base bestimmt, kann durch sie die Lipoidlöslichkeit und damit die Resorption der meisten Arzneistoffe beeinflußt werden. Durch eine mögliche Albuminbindung des Pharmakons kann jedoch seine Verteilung scheinbar anders als den physikalischen Daten entsprechend eintreten. Doch läßt sich auch für diese Albuminbindung ein Einfluß der Dissoziationskonstanten zeigen.

Der Austausch einer schwachen Säure durch eine biologische Membran, das gilt für die Resorption wie im folgenden für die Exkretion, wird in erster Näherung mit der differenzierten HENDERSON-HASSELBALCH'schen Gleichung beschrieben [23].

$$\frac{d(HAz)/d(pH)}{[HAz]} = -\log 10 \left[\frac{10^{pH}}{10^{pH} + 10^{pK}} \right] \qquad (3)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich ein interessanter Zusammenhang, der beim Plasma-pH von 7,4 folgende vom pK^a-Wert abhängige Austauschfunktion für die nicht ionisierten Moleküle angibt:

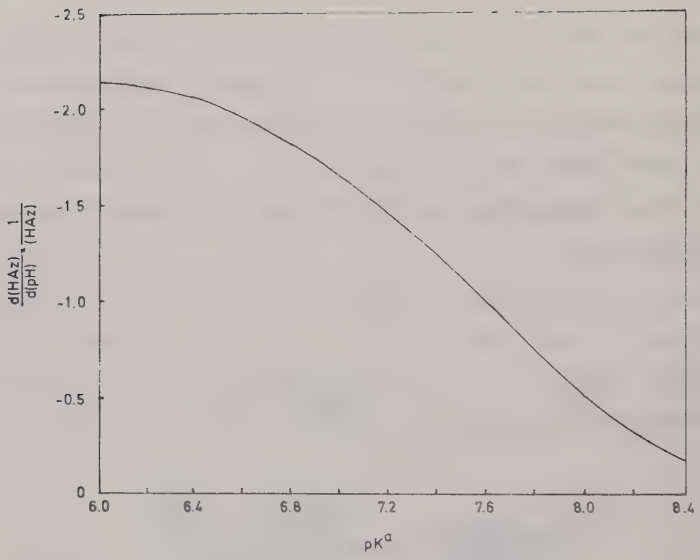


Abb. 1 : Austausch einer schwachen nicht dissoziierten Säure durch eine biologische Membran bei pH 7,4. Nach [45] , verändert.

1.1.2. Die Ausscheidung schwacher Säuren

Bei vielen Intoxikationen ist die Kenntnis der pK^a-pH Verhältnisse von äußerster Wichtigkeit um die Ausscheidung der Substanzen entsprechend zu steuern. Sehr anschaulich kann dies am Beispiel der Barbitursäurederivate gezeigt werden. Diese Substanzen, bei denen es sich ja um schwache Säuren handelt, müssen möglichst rasch aus dem Gehirn bzw.

der Cerebrospinal-Flüssigkeit in das Plasma geschleust werden. Man erreicht dies durch die Infusion von Natriumbikarbonatlösung und erhöht damit den pH des Plasmas auf 8.0 . Dadurch erhöht sich der Anteil dissoziierter Barbitursäure im Plasma,und es erfolgt eine Rückverteilung in den Plasmaraum hinein. Ein weiterer Effekt ist die beschleunigte renale Ausscheidung, da die ionisierte Barbitursäure zwar aktiv ausgeschieden, aber so gut wie garnicht tubulär rückresorbiert wird. Es ist leicht einzusehen, daß dieser Mechanismus umso wirkungsvoller wird, je kleiner die Dissoziationskonstante der eingesetzten Barbitursäure ist. Das gilt selbstverständlich auch für andere schwache Säuren. Schwache Basen verhalten sich umgekehrt.

1.1.3. Die antibakterielle Wirksamkeit der Sulfonamide in Abhängigkeit von ihrem pK-Wert

Bei Sulfonamiden besteht ein Zusammenhang zwischen ihrer antibakteriellen Wirksamkeit und ihrer Dissoziationskonstanten [2]. p-Aminobenzoesäure (PAB) wird durch ein kondensierendes Enzym mit Xanthopterin und Glutaminsäure zu Folsäure umgesetzt. Durch ihre große strukturelle Ähnlichkeit können Sulfonamide anstatt PAB in das Molekül eingebaut werden.

PAB liegt im physiologischen pH-Bereich vollständig dissoziiert als Carboxylation vor, dessen negative Ladung für die Fixierung der PAB am aktiven Zentrum des kondensierenden

Enzyms verantwortlich ist. Diese Funktion übernimmt bei den Sulfonamiden die Sulfonylgruppe, von deren Elektronendichte damit die Enzym-Substrat Affinität abhängt. Die Elektronendichte an der Sulfongruppe wird durch elektronenziehende Substituenten an dem mit ihr verbundenen sekundären Amid-Stickstoff stark beeinflußt. Diese Substituenten lockern die N-H Bindung soweit, daß die Abdissoziation des Protons erreicht wird. Ein Maß dafür liefert die Dissoziationskonstante der Verbindung. Den Einfluß einiger Substituenten an der Sulfongruppe soll die folgende Tabelle zeigen.

Verbindung	R	pK^a
Sulfanilamid		10.43
Sulfapyridin	1-pyridyl	8.43
Sulfathiazol	2-thiazolyl	7.12
Sulfadiazin	2-pyrazol	6.48
Sulfacetamid	-acetyl	5.38

BELL und ROBLIN [2] haben die antibakterielle Wirksamkeit verschiedener Sulfonamide in vitro an Escherischia coli getestet. Das folgende Schaubild zeigt den Zusammenhang zwischen pK^a-Wert und antibakterieller Wirksamkeit der Sulfonamide. Dazu wird der Logarithmus der reziproken Werte der gerade noch wirksamen molaren Sulfonamidkonzentration gegen den pK^a-Wert aufgetragen (Abb. 2).

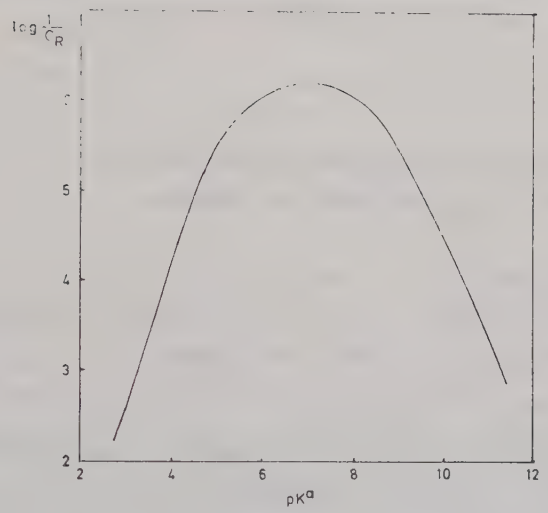


Abb. 2 : Nach [2], verändert.

Das Abfallen der Wirksamkeit bei pK-Werten für $pK^a < 5$ ist erklärbar. Sehr stark elektronenziehende Substituenten begünstigen nicht nur die Abdissoziation des Protons, sondern vermindern darüber hinaus die Elektronendichte an der Sulfongruppe.

Für die Anlagerung eines Substrats an das aktive Zentrum eines Enzyms ist häufig die Ladung ionisierter Gruppen verantwortlich. Ein anderes sehr anschauliches Beispiel dafür ist die Hemmung der Cholinesterase durch Neostigmin und Physostigmin [47]. Acetylcholin und Neostigmin verlieren als quartäre Ammoniumverbindungen niemals ihre positive Ladung, d.h. ihre Anlagerung an das aktive Zentrum der Cholinesterase ist in weiten Grenzen vom pH-Wert unabhängig,

während die Wirkung des Physostigmins durch seinen pK^a-Wert von 8.5 sehr stark pH-abhängig ist.

1.2. Die Definition der Dissoziationskonstante und des Ionenprodukts des Wassers

Säuren dissoziieren in Wasser in Hydroxoniumionen H_3O^+ *) und die entsprechenden Anionen (4). Die Lage dieses Gleichgewichts wird nach dem Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstante K beschrieben, die im Falle von Säure/Base Gleichgewichten als Dissoziationskonstante (K^c) bezeichnet wird (5). Diese Gleichgewichtskonstante ist das wichtigste Kennzeichen aller schwachen Elektrolyte. Da sich geladene Teilchen in Lösung stark gegenseitig beeinflussen, müssen in der Gleichung für die Dissoziationskonstante die Aktivitäten (siehe 1.3.) der Teilchen eingesetzt werden (6) [5].

$$HAz + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Az^- \qquad (4)$$

$$K^c = \frac{[H_3O^+]\,[Az^-]}{[HAz]\,[H_2O]} \qquad (5)$$

$$K^a = \frac{{}^aH_3O \cdot {}^aAz}{{}^aHAz \cdot {}^aH_2O} \qquad (6)$$

*) Die hier verwendete Schreibweise H_3O^+ für das Proton ist nicht exakt, da es stets hydratisiert vorliegt.

Die Gleichgewichtskonstante K^a ist eine thermodynamische Größe, die unmittelbar von der Änderung der freien Enthalpie der gesamten Bruttoreaktion bei der Dissoziation abhängt (7). Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik setzt sich die Änderung der freien Enthalpie ΔG aus der Enthalpieänderung ΔH und der Entropieänderung ΔS zusammen (8).

$$\Delta G = -RT \ln K^a \qquad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (8)$$

Da sich die Enthalpieänderung ΔH sehr leicht durch thermometrische Titration bestimmen läßt, liefert sie zusammen mit der Dissoziationskonstanten alle thermodynamisch relevanten Größen.

In Lösung *) ist die Gleichgewichtskonstante ein Maß für die Stärke einer Säure gegenüber dem betreffenden Lösungsmittel. Das oben ausgeführte gilt exakt nur unter idealen Bedingungen. In Lösung gehen zwei weitere Energiebeträge in diese Konstante mit ein:

1) Die Differenz der Solvationsenthalpien der freien Säure und des Säureanions.

2) Die Umordnungsenthalpien der Lösungsmittelstrukturen.

Real stellt also K^a eine komplexe Größe dar. Da bei verdünnten wässerigen Lösungen die Aktivität des Wassers konstant bleibt und definitionsgemäß den Wert eins hat, gilt für die

*) Dissoziationskonstanten können in der Gasphase unter idealen Bedingungen ermittelt werden.

Aciditätskonstante K_s^a demnach folgende Beziehung:

$$K_s^a = \frac{a_{H_3O} \cdot a_{Az}}{a_{HAz}} \qquad (9)$$

Den Zusammenhang mit der entsprechend definierten Basizitätskonstanten K_b^a zeigt Gleichung (10).

$$K_s^a = \frac{K_w^a}{K_b^a} \qquad (10)$$

K_w^a ist das Ionenprodukt des Wassers und beschreibt dessen Eigendissoziation (11). Auch reinstes Wasser ist stets zu einem geringen Teil dissoziiert und leitet daher den elektrischen Strom. Seine Dissoziationskonstante läßt sich nach dem Massenwirkungsgesetz formulieren (12). Definitionsgemäß gilt für die reine Phase Wasser $a_{H_2O}=1$, d.h. es gilt unmittelbar für das Ionenprodukt des Wassers Gleichung (13).

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (11)$$

$$K^a = \frac{a_{H_3O} \cdot a_{OH}}{a_{H_2O}^{\,2}} \qquad (12)$$

$$K_w^a = a_{H_3O} \cdot a_{OH} \qquad (13)$$

Bei 25^o C hat pK_w^a den Wert 13.997 . Dieser Betrag ist stark temperaturabhängig (Tabelle vgl. [21]).

In gemischten Lösungsmittelsystemen, wie DMSO/Wasser oder Isopropanol/Wasser, ändert sich dieser Wert entscheidend. Das ist auf den Einfluß der von Wasser verschiedenen Dielektrizitätskonstanten des organischen Lösungsmittels und auf die veränderte Aktivität des Wassers in diesem Lösungsmittel zurückzuführen. Da für die genaue Bestimmung der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren oder Basen nach dem Basisgleichungssatz auch die genaue Kenntnis der Eigendissoziation des Wassers Voraussetzung ist, muß diese zunächst bestimmt werden, soweit keine Literaturwerte zur Verfügung stehen *). Für das Ionenprodukt des Wassers wie für die Aciditäts- und Basizitätskonstanten ist es üblich, den mit -1 multiplizierten dekadischen Logarithmus dieser Werte anzugeben (14, 15). Die pK Werte sind der Änderung der freien Energie ΔG bei einer prototropen Reaktion direkt proportional (16).

$$pK_s^a = -\log K_s^a \qquad (14)$$

$$pK_s^a = -\log K_s^a \qquad (15)$$

$$pK_s^a = -\log K_s^a = \frac{1}{2.303}\frac{\Delta G}{RT} \qquad (16)$$

*) Die Eigendissoziation des Wassers könnte auch über den Basisgleichungssatz aus jeder Titrationskurve einer starken Säure oder Base errechnet werden. Voraussetzung ist dazu die Kenntnis der übrigen Parameter.

1.3. Der Aktivitätskoeffizient

Zwischen Aktivität und Konzentration eines Ions in Lösung oder einer Komponente in einem Lösungsmittelsystem gilt allgemein Zusammenhang (17) bzw. (18), wobei die Dimension von c zu beachten ist.

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad , \quad [c_i] = [\text{Mol/l}] \qquad (17)$$

$$a_i = f_i \, x_i \quad , \quad x_i \text{ , Molenbruch} \qquad (18)$$

Beide Typen des Aktivitätskoeffizienten haben verschiedene Ursachen und beschreiben quantitativ die Abweichung des Verhaltens der betrachteten Komponente oder des Ions vom idealen Verhalten. Thermodynamisch sind die Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionen (spezifischer Aktivitätskoeffizient) sinnlos, da in der Lösung wegen der Erfüllung der Elektroneutralitätsbedingung immer mindestens zwei Ionensorten vorliegen müssen, und der Aktivitätskoeffizient durch die interionischen Wechselwirkungen bedingt ist. Durch Rechnung und Messung sind immer nur mittlere Aktivitätskoeffizienten zugänglich.

Die grundlegenden Berechnungen von DEBYE und HÜCKEL [7] gehen von folgenden Grundvoraussetzungen, die allerdings zugleich auch gewisse Vereinfachungen enthalten, aus:

1) Der Aktivitätskoeffizient gelöster Ionen beruht auf den coulomb'schen Wechselwirkungen der Ionen untereinander. Andere Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt.
2) Die Ionen werden als kugelförmige und nicht polarisierbare Ladungen betrachtet (diese Annahme gilt für große Ionen nicht mehr exakt).

3) Die thermische Energie der betrachteten Teilchen ist größer als die Energie der ionischen Wechselwirkungen.
4) Starke Elektrolyte sind vollständig dissoziiert (diese Annahme gilt in Mischphasen bei hohem Anteil der organischen Komponente nicht mehr exakt, da zumindest Assoziate auftreten können).

Die Größe des Aktivitätskoeffizienten wird, außer von der Gesamtkonzentration aller Ionen, noch von deren Ladungszahl, von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängen. Nach DEBYE-HÜCKEL gilt bei relativ kleinen Konzentrationen Gleichung (19). Daneben sind eine Reihe weiterer Näherungsformeln angegeben worden, die auf GUGGENHEIM und GÜNTELBERG zurückgehen (23 - 25).

DEBYE - HÜCKEL

$$\log f_{\pm} = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} \qquad (19)$$

$$A = \frac{e_0^3}{2.303 \sqrt{(\epsilon k T)^3}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi N_L}{1000}} \qquad (20)$$

$$B = \frac{e_0}{\sqrt{\epsilon k T}} \cdot \sqrt{\frac{8\pi N_L}{1000}} \qquad (21)$$

$$\sqrt{J} = \Sigma z_i^2 c_i \qquad (22)$$

e	elektrische Elementarladung
ε	Dielektrizitätskonstante
k	Boltzmann Konstante
T	Temperatur [° K]
N_L	Lohschmidt'sche Zahl
a	mittlerer Ionendurchmesser
z	Ladung des betrachteten Ions
c	Konzentration des betrachteten Ions

GUGGENHEIM[17] $$\log f_{\pm} = \frac{A|z_1 z_2|\sqrt{J}}{1+aB\sqrt{J}} + bJ \qquad (23)$$

Näherungen:

DEBYE-HÜCKEL $$\log f_{\pm} = -A|z_1 z_2|\sqrt{J} \qquad (24)$$

GÜNTELBERG[16] $$\log f_{\pm} = \frac{A|z_1 z_2|\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} \qquad (25)$$

Aus allen angeführten Gleichungen folgt, daß der mittlere Aktivitätskoeffizient $f_{\pm}$ zumindest näherungsweise proportional der Wurzel aus der Ionenstärke ist. Soweit in der vorliegenden Arbeit mit Aktivitätskoeffizienten gerechnet wird, wird die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung (19) verwendet.

2. Methoden zur Bestimmung der Dissoziationskonstante

2.1. Bestimmung der Dissoziationskonstante aus photometrischen Messungen

Während sich starke Elektrolyte durch ihre "optische Konstanz" [4, 28, 34] auszeichnen, verändern sich die optischen Eigenschaften der schachen Elektrolyte sehr stark mit der Änderung ihres Dissoziationsgrades. Ein sehr anschauliches Beispiel dafür bieten die in der Acidimetrie verwendeten Farbindikatoren. Es kann daher aus den optischen Eigenschaften eines schwachen Elektrolyten dessen wahrer Dissoziationsgrad ermittelt werden. Voraussetzung dafür ist, daß sich die Absorptionswellenlänge des undissoziierten Teilchens von der des ionisierten Teilchens genügend stark unterscheidet.

Es soll zunächst der einfachste Fall betrachtet werden: Es absorbiert die undissoziierte Säure im Wellenlängenbereich der maximalen Absorption ihres Anions überhaupt nicht, so daß die Extinktion des Anions durch Gleichung (26) beschrieben wird. Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ_{Az} wird eine Salzlösung bekannter Konzentration vermessen. Danach kann der Dissoziationsgrad aus (26) bestimmt und nach dem Massenwirkungsgesetz K_s^a berechnet werden (27).

$$E = \epsilon_{Az} \cdot \alpha \cdot c_o \cdot s \qquad (26)$$

$$K_s^a = c_o \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \qquad (27)$$

In den meisten Fällen werden diese Bedingungen jedoch nicht erfüllt sein. Betrachtet man den allgemeinen Fall einer Säure HAz, deren Anion Az^- ein von der undissoziierten Form getrenntes Extinktionsmaximum aufweist, so schneiden sich die Extinktionsbanden der beiden reinen Formen HAz und Az^- im isosbestischen Punkt. Aus den beiden Grenzkurven können die Extinktionswerte der freien Säure und des Anions bestimmt werden. Wenn die Gesamtkonzentration der Säure c_B ist, so gilt im alkalischen Bereich Gleichung (28) und im stark sauren Bereich Gleichung (29). In den dazwischen liegenden pH-Bereichen setzt sich die Absorption nach Gleichung (30) zusammen, da für jeden Punkt Gleichung (31) gilt. Für das Konzentrationsverhältnis des Anions zur undissoziierten Säure folgt dann Gleichung (32). Aus dem Massenwirkungsgesetz läßt sich die HENDERSON-HASSELBALCH'sche Gleichung ableiten, die nach pK_s umgeformt nach Gleichung (33) formuliert werden kann. Durch Einsetzen von Gleichung (32) erhält man (34) und damit eine Bestimmungsgleichung für pK_s.

$$\varepsilon_{Az} = \frac{E}{c_B} \tag{28}$$

$$\varepsilon_{HAz} = \frac{E}{c_B} \tag{29}$$

$$E = \alpha_{Az}\,\varepsilon_{Az} + \alpha_{HAz}\,\varepsilon_{HAz} \tag{30}$$

$$a_{HAz} + a_{Az} = c_B \tag{31}$$

$$\frac{[Az^-]}{[HAz]} = \frac{c_B\,\varepsilon_{Az} - E}{E - c_B\,\varepsilon_{HAz}} \tag{32}$$

$$pK_s^a = pH - \log \frac{[Az^-]}{[HAz]} \qquad (33)$$

$$pK_s^a = pH - \log \frac{c_B \varepsilon_{Az} - E}{E - c_B \varepsilon_{HAz}} \qquad (34)$$

Man mißt die Extinktion bei mehreren Wellenlängen in einer Reihe von Puffern, deren pH-Werte in der Nähe des vermuteten Neutralpunktes liegen.

Die auf diese Weise erhaltenen pK-Werte sind nicht so exakt wie die aus Leitfähigkeitsmessungen und EMK-Messungen bestimmten Konstanten und erfordern einen relativ großen Aufwand an Ausgleichsrechnungen um bereits durch die Meßmethodik bedingte Fehler möglichst klein zu halten[35]. Ein Vorteil der Methode besteht darin, daß die Aktivitätskoeffizienten nicht in die notwendigen Gleichungen eingehen. Man muß jedoch in jedem Falle überprüfen, ob die Extinktionen wirklich konstant bleiben (Salzeffekte auf ε und λ !).

2.2. Bestimmung der Dissoziationskonstante aus Leitfähigkeitsmessungen

Die klassische Methode zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten schwacher Elektrolyte geht von der Messung der Äquivalentleitfähigkeit aus. Das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz beschreibt die Dissoziationskonstante für ideal verdünnte wässerige Lösungen (35). Um die interionischen Wechselwirkungen auszuschalten, müßte die Leitfähigkeit einer

unendlich verdünnten Lösung gemessen werden, was praktisch nicht möglich ist. Man umgeht dies, indem man die Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen mißt und für c = 0 extrapoliert. Dazu formt man Gleichung (35) nach (36) um.

$$K_s^a = \frac{\Lambda_c^2 c_o}{(\Lambda_o - \Lambda_c)\Lambda_o} \qquad (35)$$

$$\frac{1}{\Lambda_c} = \frac{1}{K_s^a (\Lambda_o)^2} c_o \Lambda_c + \frac{1}{\Lambda_o} \qquad (36)$$

Trägt man $\frac{1}{\Lambda_c}$ gegen $c_o \cdot \Lambda_o$ in einem Diagramm auf, so erhält man durch Extrapolation für x = 0 als Abzissenabschnitt $\frac{1}{\Lambda_o}$. Aus der Steigung der Geraden $\frac{1}{K_s^a \Lambda_o^2}$ kann K_s^a berechnet werden.

Ein anderes Verfahren, das ebenfalls auf Leitfähigkeitsmessungen aufbaut, aber bei ungefähr gleichem experimentellem Aufwand sehr exakte Ergebnisse liefert, wurde von FUOSS [14] beschrieben. Für schwache Elektrolyte, die zum Bruchteil α dissoziiert sind, ergibt sich nach dem Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH, wobei der Faktor c die ONSAGER'sche Grenzneigung darstellt,(37) (38). FUOSS führt eine Variable z ein (39) und kommt dadurch zu Gleichung (40).

$$\Lambda_c = \alpha[\Lambda_o - c\sqrt{\alpha c}] \qquad (37)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o - c\sqrt{\alpha c}} \qquad (38)$$

$$z = c\Lambda_o^{-3/2}\sqrt{\Lambda_c c} \qquad (39)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o F(z)} \qquad (40)$$

F(z) stellt eine Funktion von z dar und FUOSS [14] gibt Lösungen für diese z-Werte an. Bei der genauen Bestimmung der Dissoziationskonstanten muß der mittlere Aktivitätskoeffizient $f_\pm$ eingerechnet werden. Dieser kann, wie bereits in (1.3.) beschrieben, am einfachsten aus der DEBYE-HÜCKEL'schen Grenzgleichung (41) erhalten werden.

$$\log f_\pm = -A\sqrt{\alpha c} \qquad (41)$$

Hier taucht wieder die zunächst unbekannte Größe α auf, die näherungsweise aus einem abgeschätzten Wert für Λ , z.B. aus der WALDEN'schen Regel [46], eingesetzt wird. Hieraus wird nach (39) zunächst z und dann aus der von FUOSS angegebenen Tabelle [14] F(z) bestimmt, und schließlich α nach (40) berechnet. Da bei Leitfähigkeitsmessungen nicht wie bei den optischen Bestimmungsmethoden der wahre Dissoziationsgrad bestimmt wird, muß die Bestimmungsgleichung für K_s^a nach (42) formuliert werden. (40) in (42) eingesetzt, ergibt Gleichung (43) und (44).

$$K_s^a = \frac{\alpha^2 f_\pm^2 c}{1 - \alpha} \tag{42}$$

$$K_s^a = \frac{\left[\frac{\Lambda_c}{\Lambda_o F(z)}\right]^2 f_\pm^2 c}{1 - \frac{\Lambda_c}{\Lambda_o F(z)}} \tag{43}$$

$$\frac{F(z)}{\Lambda_c} = \frac{1}{K_s^a \Lambda_o^2} \frac{\Lambda_c f_\pm^2 c}{F(z)} + \frac{1}{\Lambda_o} \tag{44}$$

Trägt man $\frac{F(z)}{\Lambda_c}$ gegen $\frac{\Lambda_c f_\pm^2 c}{F(z)}$ auf, so lassen sich aus der Steigung der Geraden und dem Ordinatenabschnitt Näherungswerte für Λ_o und K_s^a bestimmen. Der so erhaltene Λ_o-Wert ist bereits wesentlich exakter als der in erster Abschätzung eingesetzte Wert. Mit ihm wird nun die Berechnung wiederholt, und diese Iteration bis zu einer annehmbaren Konvergenz der Werte durchgeführt.

Andere Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus Leitfähigkeitsmessungen wurden von Mc INNES [33] und SHEDLOVSKY [41] angegeben. Sie unterscheiden sich aber nur geringfügig im mathematischen Lösungsweg zur Bestimmung von α.

Die durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen pK^a-Werte stellen sehr zuverlässige thermodynamische Größen dar, doch sind diese Bestimmungen wegen ihres sehr hohen meßtechnischen Aufwandes - es sind Messungen bei sehr vielen und vor allem kleinen Konzentrationen erforderlich - für Routinebestimmungen kaum anwendbar.

2.3. Bestimmung der Dissoziationskonstante aus EMK-Messungen

Aus der EMK einer Zelle läßt sich die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K der in der Zelle ablaufenden chemischen Reaktionen ermitteln [38]. Schaltet man eine Pt/H_2-Elektrode gegen eine Ag/AgCl-Elektrode ohne Überführung, so ist die EMK dieser Zelle gegeben durch Gleichung (45). Die Wasserstoffionenaktivität ist von der Dissoziation der zu vermessenden schwachen Säure abhängig. Aus dem Massenwirkungsgesetz erhält man die Protonenaktivität, die in (45) eingesetzt, Gleichung (47) ergibt.

$$\Delta E = \Delta E_o - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O} a_{Cl} = \Delta E_o - \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] f_{H_3O} [Cl^-] f_{Cl} \qquad (45)$$

$$K_s^a = \frac{[H_3O^+][Az^-]}{[HAz]} \cdot \frac{f_{H_3O} f_{Az}}{f_{HAz}} \qquad (46)$$

$$\Delta E - \Delta E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{[HAz][Cl^-]}{[Az^-]} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{f_{H_3O} f_{Cl} f_{HAz}}{f_{H_3O} f_{Az}} - \frac{RT}{F} \ln K_s^a \qquad (47)$$

ΔE erhält man als Meßwert der EMK der Zelle. Trägt man nun $-\frac{RT}{F} \ln \frac{[HAz][Cl^-]}{[Az^-]}$ gegen die Ionenstärke auf, so erhält man bei der Extrapolation für J = 0 die thermodynamische Dissoziationskonstante.

pK^a Werte, die aus solchen Messungen bestimmt werden, sind in ihrer Aussagekraft mit den aus Leitfähigkeitsmessungen ge-

wonnenen Daten vergleichbar. Diese beiden Verfahren bieten die exaktesten Lösungen. Der meßtechnische Aufwand ist jedoch auch in beiden Fällen gleich hoch.

2.4. Die Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen Titrationskurven

2.4.1. Bestimmung von pK aus pH($V_E/2$)

Durch Umformung der einfachen Gleichung für die Dissoziationskonstante (48) erhält man die sogenannte HENDERSON-HASSELBALCH'sche Gleichung (49).

$$K_S^c = \frac{[H_3O^+][Az^-]}{[HAz]} \qquad (48)$$

$$pH = pK_S^c + \log \frac{[Az^-]}{[HAz]} \qquad (49)$$

Ist die Säure zur Hälfte neutralisiert, d.h. $V_R = 1/2\ V_E$, so ist die Konzentration der noch vorhandenen undissoziierten Säure näherungsweise gleich der Konzentration des Anions und aus (49) folgt:

$$pH = pK_S^c$$

Da bei Anwendung dieser Methode absolute pH-Werte benötigt werden, müssen die Elektrodenfunktionen Steilheit und pH_o

genau bekannt sein. Das Verfahren ist sehr ungenau und nur zur Abschätzung der pK-Werte zu gebrauchen, da die folgenden unzulässigen Vereinfachungen gemacht werden:

1) Der Aktivitätskoeffizient bleibt unberücksichtigt.
2) Wegen der gültigen Elektroneutralitätsbedingung, der Eigendissoziation des Wassers und der Größe von K_s, ist an der Stelle $V_R = 1/2\ V_E$, $[Az^-] \neq [HAz]$

2.4.2. Bestimmung von K_s^c aus der pH Differenz in der Nähe des Äquivalenzpunktes

Der pH-Sprung am Äquivalenzpunkt ist umso größer, je größer die Dissoziationskonstante der titrierten Säure bzw. Base ist. JENKINS und LATHAM [24] haben die Beziehung (50) abgeleitet und ΔpH mit Gleichung (51) angegeben. Da Gleichung (50) ebenfalls nur eine Näherungsformel darstellt, ergibt sich kaum eine Verbesserung gegenüber der HENDERSON-HASSELBALCH'schen Beziehung.

$$pK_s^c = 12.05 + \log c_A - \Delta pH \qquad (50)$$

$$\Delta pH = pH(1.1 \cdot V_E) - pH(0.9 \cdot V_E) \qquad (51)$$

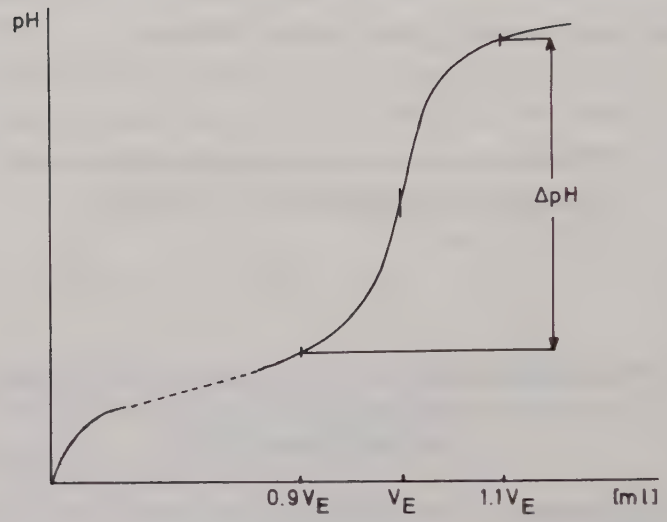


Abb. 3 : Bestimmung von pK_s^c nach JENKINS und LATHAM

2.4.3. Bestimmung der Dissoziationskonstanten über die Linearisierung der Titrationskurve

Wesentlich exakter als nach den unter 2.4.1. und 2.4.2. beschriebenen Methoden kann die Dissoziationskonstante schwacher Säuren oder Basen über eine Linearisierung der Titrationskurve bestimmt werden. Das Verfahren, das auf HOFSTEE [22] zurückgeht, wurde von BENET und GOYAN [3 , 3 a] genauer untersucht und von LEESON und BROWN [31] durch die Berücksichtigung der Volumenänderung während der Titration, in

seiner Anwendung erweitert.

Für jeden Punkt einer Titrationskurve der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Lauge, müssen die folgenden Bedingungsgleichungen (Basisgleichungssatz) erfüllt sein:

$$\frac{[H_3O^+][Az^-]}{[HAz]} = K_s^c \qquad (52)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w^c \qquad (53)$$

$$[H_3O^+] + c_T = [Az^-] + [OH^-] \qquad (54)$$

$$[HAz] + [Az^-] = c_B \qquad (55)$$

Durch Umformen der Elektroneutralitätsbedingung (54), kann man zu einer Gleichung für $[Az^-]$ gelangen, die ausschließlich Meßgrößen bzw. aus ihnen berechenbare Größen enthält (56). Einen Zusammenhang zwischen $[Az^-]$ und K_s^c kann man aus den Gleichungen für die Dissoziationskonstante (52) und für die Massenerhaltung (55) herleiten (57).

$$z = [Az^-] = [H_3O^+] + c_T - [OH^-] \qquad (56)$$

$$[Az^-] = c_B - [HAz]$$

$$[HAz] = \frac{[H_3O^+][Az^-]}{K_s^c} \qquad (57)$$

Stellt man z in Abhängigkeit von $z[H_3O^+]$ graphisch dar, so erhält man in erster Näherung eine Gerade, aus deren Steigung m man die Dissoziationskonstante K_s^c berechnen kann (59). Der Abszissenabschnitt ergibt direkt c_B, allerdings an der Stelle $V_R = V_E$.

$$z = c_B - \frac{1}{K_s^c} z[H_3O^+] \tag{58}$$

$$K_s^c = -\frac{1}{m} \tag{59}$$

LEESON und BROWN verbesserten ihre Ergebnisse dadurch, daß sie durch Zugabe eines Fremdelektrolyten auf eine konstante Ionenstärke einstellten und anschließend den mittleren Aktivitätskoeffizienten (oder auch den hypothetischen "spezifischen" Aktivitätskoeffizienten nach KIELLAND [25]) berechneten und aus dem gefundenen K_s^c Wert auf den K_s^a Wert umrechneten. Dieses Verfahren ist anzuzweifeln, da gezeigt werden kann, daß bei allen Titrationen schwacher Säuren auch bei Gegenwart von Fremdelektrolyten eine Änderung des Aktivitätskoeffizienten auftritt [8]. LEESON und BROWN berücksichtigten die Konzentrationsänderung, die während der Titration durch die mit der Reagenszugabe bedingte Volumenänderung eintritt, indem sie auf den absoluten Gehalt der titrierten Säure zurückrechneten.

Soweit die bisher beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten. Eigene Methoden und Verbesserungen bekannter Verfahren werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1. Die exakte Ableitung der Dissoziationskonstanten aus dem Basisgleichungssatz

Eine Titrationskurve stellt eine Folge von Meßpunkten $pH(V_R)$ dar, d.h. sie ergibt sich aus dem Zusammenhang von Hydroxoniumionenaktivität und Reagenszugabe. Für jeden Punkt einer Titrationskurve müssen deshalb folgende Bedingungen erfüllt sein:

1) Die thermodynamische Dissoziationskonstante K^a.
2) Das Ionenprodukt (Eigendissoziation) des Lösungsmittels.
3) Die Elektroneutralitätsbedingung.
4) Die Massenerhaltung (die Summe der dissoziierten und undissoziierten Anteile der betrachteten Säure oder Base muß konstant bleiben).

Zu beachten ist, daß in 1) und 2) die Aktivitäten, in 3) und 4) dagegen die Konzentrationen der beteiligten Teilchen eingehen. Es ist nun möglich, diesen Basisgleichungssatz explizit nach K^a aufzulösen, so daß nur noch meßbare Größen enthalten sind. Da sich die Dissoziationskonstanten von geladenen und ungeladenen schwachen Säuren bzw. Basen durch die Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten unterscheiden, müssen sie jeweils getrennt abgeleitet werden.

Die folgenden Ableitungen enthalten nur noch zwei Näherungen:

1) Die Aktivität ungeladener Teilchen wird durch deren Konzentration ersetzt (im betrachteten Gültigkeitsbereich der Ableitung liegt der

dadurch auftretende Fehler mit Sicherheit weit unter 1 ‰ bezogen auf das Endergebnis).

2) Es wird mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten aller geladenen Teilchen gerechnet. (Im betrachteten Gültigkeitsbereich der Ableitung liegt der dadurch auftretende Fehler mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit unter 1 %).

Man sollte also eine Genauigkeit der pK^a Werte von 0,01 bis etwa 0,02 pK-Einheiten erwarten können.

3.1.1. Schwache ungeladene Säuren

Für jeden Punkt der Titrationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base gelten nach dem Basisgleichungssatz die folgenden Bedingungen:

$$\frac{a_{H_3O}\, a_{Az}}{a_{HAz}} = K_s^a \qquad (60)$$

$$a_{H_3O}\, a_{OH} = K_w^a \qquad (61)$$

$$[H_3O^+] + c_T = [OH^-] + [Az^-] \qquad (62)$$

$$[HAz] + [Az^-] = c_B \qquad (63)$$

Durch die Volumenzunahme verändert sich die Konzentration von c_B und c_T während der Titration gemäß (64) und (65).

$$c_B = \frac{c_o \cdot V_o}{V_A + V_R} \qquad (64)$$

$$c_T = \frac{c_R \cdot V_R}{V_A + V_R} \qquad (65)$$

Die Hydroxylionenkonzentration (66) läßt sich aus dem Ionenprodukt des Wassers (61) berechnen. Die Konzentration der freien Säure HAz (67) erhält man aus der Massenerhaltung (63), die man in den für die Dissoziationskonstante (60) beschriebenen Ausdruck einsetzt. Nach dem Auflösen nach $[Az^-]$ (69) und Kombination mit der Elektroneutralitätsbedingung (62) in der die Hydroxylionenkonzentration durch Ausdruck (66) ersetzt ist, erhält man durch Umformung eine Bestimmungsgleichung für K_s^a (71). Da mit der kombinierten Glaselektrode unmittelbar die Aktivität der Hydroxoniumionen gemessen wird, ist es vorteilhaft, Gleichung (71) nach (72) umzuformen.

Mit Gleichung (72) ist es möglich, aus allen Punkten der Titrationskurve vor dem Äquivalenzpunkt den K_s^a Wert einer schwachen ungeladenen Säure zu berechnen. Voraussetzung ist die genaue Kenntnis der Elektrodenfunktionen. Auf die Probleme der Meßmethodik wird in Abschnitt 6. näher eingegangen werden.

$$[OH^-] = \frac{K_w^a}{[H_3O^+] f_\pm^2} \tag{66}$$

$$[HAz] = c_B - [Az^-] \tag{67}$$

$$a_{H_3O}\, a_{Az} = K_s^a (c_B - [Az^-]) \tag{68}$$

$$a_{H_3O}[Az^-] f_\pm + K_s^a [Az^-] = K_s^a \cdot c_B$$

$$[Az^-] = \frac{K_s^a \cdot c_B}{a_{H_3O} f_\pm + K_s^a} \tag{69}$$

$$[H_3O^+] + c_T = \frac{K_w^a}{[H_3O^+] f_\pm^2} + \frac{K_s^a\ c_B}{[H_3O^+] f_\pm^2 + K_s^a} \tag{70}$$

$$K_s^a ([H_3O^+]^2 f_\pm^2 + c_T [H_3O^+] f_\pm^2 - c_B [H_3O^+] f_\pm^2 - K_w^a) =$$

$$K_w [H_3O^+] f_\pm^2 - [H_3O^+]^3 f_\pm^4 - c_T [H_3O^+]^2 f_\pm^4$$

$$K_s^a = \frac{[H_3O^+] f_\pm^2 K_w^a - [H_3O^+]^3 f_\pm^4 - [H_3O^+]^2 f_\pm^4 \cdot c_T}{[H_3O^+]^2 f_\pm^2 + [H_3O^+] f_\pm^2 (c_T - c_B) - K_w^a} \tag{71}$$

$$K_s^a = \frac{a_{H_3O} f_\pm (K_w^a - a_{H_3O}^2 - a_{H_3O} f_\pm c_T)}{a_{H_3O}^2 + a_{H_3O} f_\pm (c_T - c_B) - K_w^a} \tag{72}$$

3.1.2. Schwache geladene Säuren vom Typ der Ammoniumsalze

Basisgleichungssatz:

$$\frac{a_{H_3O}\ a_B}{a_{BH}} = K_s^a \qquad (73)$$

$$a_{H_3O}\ a_{OH} = K_w^a \qquad (74)$$

$$[BH^+] + c_T + [H_3O^+] = [OH^-] + c_B \qquad (75)$$

$$[BH^+] + [B] = c_B \qquad (76)$$

Die Konzentration der Hydroxylionen (77) läßt sich aus dem Ionenprodukt des Wassers (74) berechnen. Die Konzentration des Ammonium-Ions (78) erhält man aus der Massenerhaltung (76), die man in den für die Dissoziationskonstante beschriebenen Ausdruck einsetzt (79). Durch Auflösen nach [B] (80) und Kombinieren mit der Elektroneutralitätsbedingung (75), in der die Hydroxylionenkonzentration nach (77) ersetzt ist, erhält man in Analogie zu Ableitung 3.1.1. eine Bestimmungsgleichung für die Dissoziationskonstante K_s^a der Ammoniumsalze (82) und (83). Die einander entsprechenden Gleichungen unterscheiden sich durch die verschiedenen Potenzen des Aktivitätskoeffizienten.

$$[OH^-] = \frac{K_w^a}{[H_3O^+] f_\pm^2} \tag{77}$$

$$[BH^+] = c_B - [B] \tag{78}$$

$$a_B = [B]$$

$$a_{H_3O}\, a_B = K_s^a (c_B - [B]) \tag{79}$$

$$[B] = \frac{K_s^a\, c_B}{a_{H_3O} + K_s^a} \tag{80}$$

$$[H_3O^+] + c_T = \frac{K_w^a}{[H_3O^+] f_\pm^2} + \frac{K_s^a \cdot c_B}{[H_3O^+] f_\pm + K_s^a} \tag{81}$$

$$K_s^a ([H_3O^+] f_\pm^2 c_T - [H_3O^+] f_\pm^2 c_B + [H_3O^+]^2 f_\pm^2 - K_w^a) =$$

$$[H_3O^+] K_w^a - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 c_T - [H_3O^+]^3 f_\pm^2$$

$$K_s^a = \frac{[H_3O^+]^2 f_\pm^2 c_T + [H_3O^+]^3 f_\pm^2 - [H_3O^+] K_w^a}{[H_3O^+] f_\pm^2 (c_B - c_T) - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 + K_w^a} \tag{82}$$

$$K_s^a = \frac{a_{H_3O} (a_{H_3O} c_T + a_{H_3O}/f_\pm - K_w^a/f_\pm)}{a_{H_3O} f_\pm (c_B - c_T) - a_{H_3O} + K_w^a} \tag{83}$$

3.1.3. Schwache ungeladene Basen

Die Basizitätskonstante K_b^a läßt sich aus dem folgenden Basisgleichungssatz ableiten:

$$\frac{a_{HB} \cdot a_{OH}}{a_B} = K_b^a \tag{84}$$

$$a_{H_3O} \cdot a_{OH} = K_w^a \tag{85}$$

$$[H_3O^+] + [HB^+] = [OH^-] + c_T \tag{86}$$

$$[B] + [HB^+] = c_B \tag{87}$$

Nach der Aktivität der Hydroxylionen (88) wird aus der Massenerhaltung (87) die Konzentration der freien Base [B] berechnet (89). Diese wird in Gleichung (84) eingesetzt, und die Gleichung für die Dissoziationskonstante jetzt nach $[HB^+]$ aufgelöst (91). Durch Kombination von Gleichung (86) und (91), nach dem Ersetzen der Hydroxylionenkonzentration durch Ausdruck (88), erhält man die Bestimmungsgleichung für K_b^a (94) und (95).

$$[OH^-] = \frac{K_w^a}{[H_3O^+] f_\pm^2} \tag{88}$$

$$[B] = c_B - [HB^+] \tag{89}$$

$$a_{HB} a_{OH} = K_b^a (c_B - [HB^+]) \tag{90}$$

$$[HB^+] = \frac{K_b^a c_B \cdot [H_3O^+]}{K_w^a + K_b^a [H_3O^+]} \tag{91}$$

$$[H_3O^+] + \frac{K_b^a c_B [H_3O^+]}{K_w^a + K_b^a [H_3O^+]} = \frac{K_w^a}{[H_3O^+] f_\pm^2} + c_T \tag{92}$$

$$K_b^a ([H_3O^+]^3 f_\pm^2 + [H_3O^+]^2 f_\pm^2 c_B - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 c_T - [H_3O^+] K_w^a = K_w^{a\,2} + [H_3O^+] f_\pm^2 K_w^a c_T - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 K_w^a \tag{93}$$

$$K_b^a = \frac{K_w^{a\,2} + [H_3O^+] f_\pm^2 K_w^a c_T - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 K_w^a}{[H_3O^+]^3 f_\pm^2 (c_B - c_T) + [H_3O^+]^3 f_\pm^2 - [H_3O^+] K_w^a} \tag{94}$$

$$K_b^a = \frac{K_w^{a\,2} + a_{H_3O} f_\pm K_w^a c_T - a_{H_3O}^2 K_w^a}{a_{H_3O}^2 (c_B - c_T) + a_{H_3O}^3 / f_\pm - a_{H_3O} / f_\pm K_w^a} \tag{95}$$

3.1.4. Schwache geladene Basen

Analog 3.1.3. gilt der Basisgleichungssatz:

$$\frac{a_{BH} \cdot a_{OH}}{a_B} = K_b^a \tag{96}$$

$$a_{H_3O} a_{OH} = K_w^a \tag{97}$$

$$[H_3O^+] + c_B = [B^-] + [OH^-] + c_T \tag{98}$$

$$[B^-] + [BH] = c_B \tag{99}$$

Da die geladenen Basen vom Typ des Acetations durch Protonierung ihre Ladung verlieren, kann die Aktivität dieser ungeladenen Teilchen vernachlässigt werden. Die Konzentration der Hydroxylionen wird aus dem Ionenprodukt des Wassers (97) nach Gleichung (100) berechnet. Die Konzentration von [BH] ergibt sich aus der Massenerhaltung (99) nach Gleichung (101). Aus der Dissoziationskonstanten (96) wird nun $[B^-]$ berechnet (103). Die Kombination mit der Elektroneutralitätsbedingung (98) ergibt die Bestimmungsgleichung für die Basizitätskonstante K_b^a der geladenen schwachen Base (104) und (105).

$$[OH^-] = \frac{K_w^a}{[H_3O^+]f^2} \tag{100}$$

$$[BH] = c_B - [B^-] \tag{101}$$

$$a_{BH} = [BH]$$

$$(c_B - [B^-])[OH^-]f_\pm = K_b^a[B^-] \tag{102}$$

$$[B^-] = \frac{K_w^a c_B}{[H_3O^+]f_\pm^2 K_b^a + K_w^a} \tag{103}$$

$$[H_3O^+] + c_B = \frac{K_w^a c_B}{[H_3O^+]f_\pm^2 K_b^a + K_w^a} + \frac{K_w^a}{[H_3O^+]f_\pm^2} + c_T$$

$$K_b^a([H_3O^+]^3 f_\pm^4 + [H_3O^+]^2 f_\pm^4 (c_B - c_T) - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 K_w^a) =$$
$$K_w^{a\,2} + [H_3O^+] f_\pm^2 K_w^a c_T - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 K_w^a$$

$$K_b^a = \frac{K_w^{a\,2} + [H_3O^+] f_\pm^2 K_w^a c_T - [H_3O^+]^2 f_\pm^2 K_w^a}{[H_3O^+]^3 f_\pm^4 + [H_3O^+]^2 f_\pm^4 (c_B - c_T) - [H_3O^+] f_\pm^2 K_w^a} \qquad (104)$$

$$K_b^a = \frac{K_w^a (K_w^a + a_{H_3O} f_\pm c_T - a_{H_3O}^2)}{a_{H_3O} f_\pm^2 (a_{H_3O}^2 f_\pm^2 + (c_B - c_T) a_{H_3O} f_\pm^2 - K_w^a)} \qquad (105)$$

3.2. Berechnung der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren bzw. Basen über die Linearisierung der Titrationskurve unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten

Das Verfahren und seine bisher bekannte Anwendung wurde bereits in Abschnitt 2.4.3. beschrieben. Eine wesentliche Verbesserung ergibt sich durch die Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten in der gesamten Ableitung und Auswertung, sowie durch die Berücksichtigung der Volumenveränderung während der Titration. Den Ausgangspunkt der Ableitung bildet auch hier der Basisgleichungssatz.

3.2.1. Schwache ungeladene Säuren

$$\frac{a_{H_3O}\, a_{Az}}{a_{HAz}} = K_s^a \qquad (106)$$

$$a_{H_3O}\, a_{OH} = K_w^a \qquad (107)$$

$$[H_3O^+] + c_T = [Az^-] + [OH^-] \qquad (108)$$

$$[HAz] + [Az^-] = c_B \qquad (109)$$

Durch die Volumenveränderung verändert sich die Konzentration von c_B und c_T während der Titration:

$$c_B = \frac{c_o \cdot V_o}{V_A + V_R} \qquad c_T = \frac{c_R \cdot V_R}{V_A + V_R} \qquad (110)$$

Aus Gleichung (108) folgt nach Ersetzen der Hydroxylionenkonzentration und unter Berücksichtigung der Hydroxoniumionenaktivität nach (111) Gleichung (112). Aus der Elektroneutralitätsbedingung (108) und der Gleichung der Dissoziationskonstanten (106) folgt Gleichung (113).

$$[OH^-] = \frac{K_w^a}{a_{H_3O} f_\pm} \qquad [H_3O^+] = \frac{a_{H_3O}}{f_\pm} \qquad (111)$$

$$z_a = \frac{a_{H_3O}}{f_\pm} + c_T - \frac{K_w^a}{a_{H_3O} f_\pm} \qquad (112)$$

$$z_a = c_B - \frac{1}{K_s^a} z_a f_\pm a_{H_3O} \qquad (113)$$

Soll bei der Auswertung außer K_s^a auch c_B bestimmt werden, das als Ordinatenabschnitt anfällt, so muß mit auf das Anfangsvolumen reduzierten Konzentrationen gerechnet werden. Unter Berücksichtigung von (110) folgt aus Gleichung (113) Gleichung (114).

$$z_a^* = \frac{a_{H_3O}}{f_\pm} \cdot \frac{V_A + V_R}{V_A} + \frac{c_R \cdot V_R}{V_A} - \frac{K_w^a}{a_{H_3O} f_\pm} \cdot \frac{V_R + V_R}{V_A} \tag{114}$$

$$z^* = \frac{V_A + V_R}{V_A} z_a \tag{115}$$

3.2.2. Schwache positiv geladene Säuren vom Typ der Ammoniumsalze

$$\frac{a_B a_{H_3O}}{a_{H_3O}} = K_s^a \tag{116}$$

$$a_{H_3O} a_{OH} = K_w^a \tag{117}$$

$$c_T + [HB^+] + [H_3O^+] = c_B + [OH^-] \tag{118}$$

$$[B] + [HB^+] = c_B \tag{119}$$

Aus der Elektroneutralitätsbedingung (118) folgt Gleichung (120), in die - aus der Massenerhaltung (119) - c_B eingesetzt werden kann. Nach $[B] = a_B$ aufgelöst, folgt Gleichung (122). Die Kombination der Massenerhaltung (119)

mit der Gleichung der Dissoziationskonstanten (116) ergibt Gleichung (123).

$$[H_3O^+] + c_T = c_B - [HB^+] + [OH^-] \tag{120}$$

$$[H_3O^+] + c_T = [B] + [OH^-] \tag{121}$$

$$z_a = [B] = [H_3O^+] + c - [OH^-] \tag{122}$$

$$z_a = \frac{a_{H_3O}}{f_z} + c_T - \frac{K_W^a}{a_{H_3O} f_z} \tag{123}$$

$$[B] = c_B - [HB^+] \tag{124}$$

$$a_B = c_B - \frac{[B]\, a_{H_3O}}{K_S^a f_z} \tag{125}$$

$$z_a = c_B - \frac{1}{K_S^a} \cdot \frac{a_{H_3O}}{f_z} z_a \tag{126}$$

Da bei den geladenen schwachen Säuren, im Gegensatz zu den ungeladenen schwachen Säuren, die korrespondierende Base keine Ladung trägt, ergibt sich die Stellung des Aktivitätskoeffizienten im Nenner statt im Zähler (111) und (126).

3.3. Problematik der Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten

Nach der Ableitung der Formeln für K_s^a bzw. K_b^a scheint die weitere Aufgabe allein darin zu bestehen, die Gleichungen in ein Rechnerprogramm umzuschreiben und mit ihm die Dissoziationskonstanten zu berechnen.

Wird zur pH-Messung während der Titration eine Einstabmeßkette (kombinierte Glaselektrode) verwendet, so ergibt sich aus dem gemessenen pH-Wert pH(M) der auf Standardpuffer bezogene pH(S)-Wert gemäß Gleichung (127). Sind Steilheit ϵ und Potentialnullpunkt pH_0 bekannt, so können die Meßwerte in die Aktivität der Hydroxoniumionen umgerechnet werden (128).

$$pH(S) = \frac{59.16}{\text{Steilh.}} [\, pH(M) - 7 \,] + pH_0 \qquad (127)$$

$$a_{H_3O} = 10^{-pH(S)} \qquad (128)$$

Wird zur Messung eine Meßkette ohne Überführung verwendet (129) - in gemischten Lösungsmittelsystemen ist dies die einzig sinnvolle Meßmöglichkeit - , dann ist eine Umrechnung des gemessenen Potentials in die Hydroxoniumionenaktivität nicht mehr ohne weiteres möglich. Für das Potential der Meßkette (129) gilt (130). In dieser Gleichung kommen außer den bekannten Größen E^o und $[Cl^-]$ zwei unbekannte vor, die zu bestimmende Wasserstoffionenaktivität a_{H_3O} und der mittlere Aktivitätskoeffizient $f_\pm$, der natürlich genauso bei Verwendung der kombinierten Glaselektrode erst berechnet werden muß.

$$\text{Glas} \mid a_{H_3O} \; , \; a_{Cl} \mid \text{Ag/AgCl} \qquad (129)$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O} + \frac{RT}{F} \ln [Cl^-] f_\pm \qquad (130)$$

Es ist also nicht möglich aus dem Potential der Meßkette (130) direkt die Wasserstoffionenaktivität zu berechnen, ohne den Aktivitätskoeffizienten zu kennen, der auch in allen abgeleiteten Gleichungen für K_s^a bzw. K_b^a enthalten ist.

Wie bereits in Abschnitt 1.3. gezeigt, ist zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nach DEBYE-HÜCKEL die Kenntnis der Ionenstärke Voraussetzung. Die Ionen-Stärke J berechnet sich für die Titration einer schwachen, ungeladenen Säure nach Gleichung (131) bzw. (132). Durch Einsetzen von (133) und (134) ergibt sich unter Berücksichtigung aller vorhandenen geladenen Teilchen der Ausdruck (135), in dem nur noch Meßgrößen (a_{H_3O} , K_w^a , c_T) und daraus abgeleitete Größen vorkommen.

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \qquad (131)$$

$$J = \frac{1}{2} \left\{ [H_3O^+] + c_T + [OH^-] + [Az^-] \right\} \qquad (132)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w^a}{a_{H_3O} f_\pm} \qquad (133)$$

$$[Az^-] = \frac{K_s^a \cdot c_B}{a_{H_3O} f_\pm + K_s^a} \qquad (134)$$

$$J = \frac{1}{2} \left\{ \frac{a_{H_3O}}{f_\pm} + c_T + \frac{K_w^a}{a_{H_3O} f_\pm} + \frac{K_s^a c_B}{a_{H_3O} f_\pm + K_s^a} \right\} \qquad (135)$$

Aus der Ionenstärke berechnet sich dann der Aktivitätskoeffizient nach DEBYE-HÜCKEL nach Gleichung (136).

$$\log f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} \qquad (136)$$

Betrachtet man nun die Gleichungen (135) und (136), so ergibt sich das scheinbar unlösbare Problem, daß zur Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten dieser selbst, und außerdem auch noch K_s^a - die Gleichgewichtskonstante, die eigentlich bestimmt werden soll - bekannt sein muß.

Aus diesen Ausführungen folgt, daß eine explizite Berechnung von K_s^a aus den Meßwerten unmöglich ist. Dabei ist es nur bei den ersten Rechenschritten entscheidend, ob die Meßwerte mit einer Meßkette ohne Überführung oder mit der kombinierten Glaselektrode gewonnen werden.

Es wird deshalb folgender Weg innerhalb des Rechenablaufs beschritten:

1) Aus dem Meßwert wird bei Verwendung einer Einstabmeßkette a_{H_3O} nach (127) und (128) berechnet. Dieser Wert gilt für den gesamten weiteren Rechenweg. Bei Verwendung der Meßkette ohne Überführung wird als Näherung zunächst $f_{\pm} = 1$ gesetzt. Dadurch ergibt sich eine Näherung für a_{H_3O} gemäß (137).

$$\log a^*_{H_3O} = \frac{E - E^\circ}{S} - \log [Cl^-] \qquad (137)$$

Ohne Berücksichtigung des mittleren Aktivitätskoeffizienten wird K_s^c z.B. im Falle der schwachen ungeladenen Säure nach (138) berechnet.

$$K_s^* = \frac{a^*_{H_3O}\,(K_w^a - a^*_{H_3O} - a^*_{H_3O}\cdot c_T)}{a^{*2}_{H_3O} + a^*_{H_3O}\,(c_T - c_B) - K_w^a} \qquad (138)$$

3) Aus den jetzt bekannten Näherungswerten für a_{H_3O} und K_s kann nach (139) und (140) eine Näherung für den mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_\pm$ berechnet werden.

$$J^* = \frac{1}{2}\left\{ a^*_{H_3O} + c_T + \frac{K_w^a}{a^*_{H_3O}} + \frac{K_s^* c_B}{a^*_{H_3O} + K_s^*} \right\} \qquad (139)$$

$$\log f_\pm^* = -\frac{A\sqrt{J^*}}{1 + aB\sqrt{J^*}} \qquad (140)$$

4) Mit diesem Näherungswert wird der gesamte Rechenweg wiederholt, wobei sich dann bereits eine bessere Näherung für K_s' und $f_\pm'$ ergibt. Die entsprechenden Gleichungen (vgl. 3.1.1.):

$$\log a'_{H_3O} = \frac{E - E^\circ}{S} - \log [Cl^-] f_\pm^* \qquad (141)$$

$$K_s' = \frac{a'_{H_3O} f_\pm^{*2}\,(K_w^a - a'_{H_3O} - a'_{H_3O} f_\pm^{*2} c_T)}{a'^2_{H_3O} + a'_{H_3O} f_\pm^{*2}\,(c_T - c_B) - K_w^a} \qquad (142)$$

$$J' = \frac{1}{2}\left\{ \frac{a'_{H_3O}}{f_\pm^{*2}} + c_T + \frac{K_w^a}{a'_{H_3O} f_\pm^{*2}} + \frac{K_s' c_B}{a'_{H_3O} f_\pm^{*2} + K_s'} \right\} \qquad (143)$$

$$\log f_\pm' = -\frac{A\sqrt{J'}}{1 + aB\sqrt{J'}} \qquad (144)$$

Man kann so iterativ aus einer n-ten Näherung (K_s, J, $f_\pm$, a_{H_3O}) die besseren Werte der n + 1-ten Näherung (K'_s, J', $f'_\pm$, a_{H_3O}) berechnen. Das Verfahren konvergiert im allgemeinen ziemlich schnell. Die Iteration wird im Rechenprogramm (KS-BER 6) abgebrochen, wenn K'_s sich von K_s erst in der fünften Nachkommastelle unterscheidet, d.h. für die Abweichung δ Gleichung (145) gilt.

$$\delta = |K'_s - K_s| < K'_s \cdot 10^{-5} \qquad (145)$$

Bei Verwendung von Meßwerten, die mit der kombinierten Glaselektrode anfallen, konvergiert die Iteration schneller, da von Anfang an mit der tatsächlichen Hydroxoniumionenaktivität gerechnet werden kann, und die Iteration nur zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten durchgeführt wird.

Bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten mäßig starker Säuren (bei theoretisch berechneten Titrationskurven $pK_s^a < 0.7$, bei gemessenen Titrationskurven $pK_s^a < 1.5$) treten größere Abweichungen für K_s^a auf. Da die Ableitungen der Gleichungen ohne Vereinfachungen durchgeführt wurden, kann der auftretende Fehler lediglich durch die Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten bestimmt sein.

3.4. Bestimmung des Endpunkts der Titrationskurve durch Optimierung der Ausgangskonzentration

Zur Berechnung der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren bzw. Basen aus ihren Titrationskurven muß der Endpunkt (V_E) der Titrationen genau bestimmbar bzw. bekannt

sein. In der Praxis wird eine Substanz, deren Dissoziationskonstante bestimmt werden soll, genau eingewogen und mit Lösungsmittel zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Damit ist die Konzentration der vorgelegten Lösung bekannt, und der Endpunkt der Titrationskurve kann berechnet werden. Auch bei der vorliegenden Arbeit wurde so verfahren. Es zeigte sich jedoch bald, daß im Laufe einer Meßreihe schon statistisch begründbare Wägefehler nicht auszuschließen sind. Dies muß auch für Routineverfahren, wie sie in Kontrollaboratorien durchgeführt werden, angenommen werden. Bei der Auswertung der Titrationskurven macht sich eine solche fehlerhafte Einwaage durch einen systematischen Gang der errechneten pK^a-Werte bemerkbar. Die pK^a-Werte nehmen dann bis zu dem Punkt der Titrationskurve, an dem die Rechnung abgebrochen wird (kurz vor dem Äquivalenzpunkt), stetig zu bzw. ab. Aus den gefundenen Werten einen Mittelwert zu bilden, was bei einer rein statistischen Schwankung der Werte möglich ist, ist in einem solchen Falle allerdings wenig sinnvoll.

Um die Titrationskurve trotzdem auswerten zu können, muß zunächst der Äquivalenzpunkt bestimmt werden. Die bekannten graphischen Auswerteverfahren (Tangentenverfahren [20], Kreisverfahren [44] und Schnittpunktsverfahren [9]) scheiden dabei als ungeeignet aus, da ihre Anwendung für Säure bzw. Basen mit einem pK^a-Wert $pK^a < 8$ beschränkt bleibt, und ihre Anwendung auf dem Großrechner nicht sinnvoll erscheint. Die rechnerischen Verfahren zur Endpunktsbestimmung potentiometrischer Titrationskurven, wie sie von FORTUIN [13] oder GRAN [18] angegeben wurden und von EBEL und KRÖMMELBEIN [12] sowie

EBEL und KALB [11] weiterentwickelt wurden, erscheinen einerseits innerhalb eines für den Routinebetrieb entwickelten pK^a-Auswerteprogramms zu aufwendig und sind andererseits in Lösungsmittelgemischen nicht genügend erprobt. Es wird deshalb hier ein neuer Weg vorgeschlagen, der die direkte Bestimmung des Endpunkts umgeht, aber die tatsächliche Anfangskonzentration der Lösung durch Optimierungsrechnung ermittelt.

Die Dissoziationskonstante wird nach dem Basisgleichungssatz aus verschiedenen Punkten einer Titrationskurve berechnet. Jede dieser Einzelberechnungen muß numerisch denselben Wert ergeben, da sich die Größe der Dissoziationskonstante während der Titration praktisch nicht verändert. Stellt man also die berechneten pK^a-Werte als Funktion der Reagenzvolumenzugabe graphisch dar, so muß eine Gerade mit der Steigung Null resultieren.

Weisen die aus der Titrationskurve errechneten pK^a-Werte keine statistischen Abweichungen, sondern einen systematischen Gang auf, so erhält man durch die graphische Darstellung der pK^a-Werte gegen die Reagenzvolumenzugabe nach kleineren bzw. größeren pK^a-Werten ausweichende Kurven (siehe Abbildung 4). Obwohl es mathematisch nicht exakt ist - die Kurvenpunkte liegen auf einem Polynom höherer Ordnung - genügt es völlig, durch die aufgetragenen Punkte eine ausgleichende Gerade (nach der kleinsten Summe der Fehlerquadrate) zu legen. Man erhält dann eine Gerade, deren Steigung von Null abweicht. Im Rechenprogramm KS-BER 6, das im Programmteil noch genauer beschrieben wird, wird in einer Prozedur, die nur unter bestimmten Bedingungen aufgerufen wird,

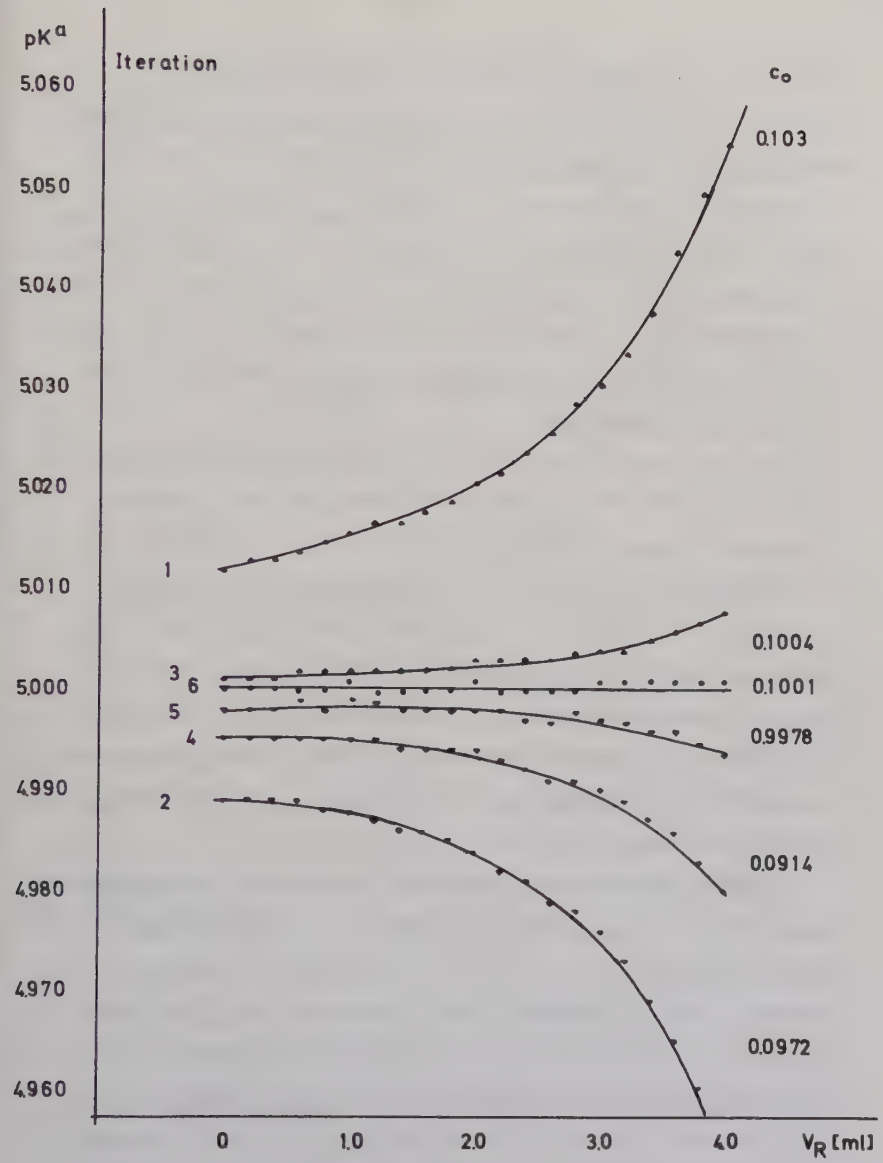


Abb. 4 : Die berechneten pK_s^a-Werte sind in Abhängigkeit von der Reagenzvolumenzugabe dargestellt. Daten an berechneter Titrationskurve (pK_s^a = 5.000). Die Ausgangskonzentration wurde um 3 % verfälscht.

diese Gerade ermittelt und ihre Steigung überprüft. Ist die errechnete Steigung positiv, so war die tatsächliche Anfangskonzentration kleiner als die zur Berechnung des Endpunkts eingesetzte Konzentration (bzw. größer bei negativer Steigung). Verkleinert man jetzt die eingesetzte Anfangskonzentration um einen bestimmten Faktor Δc und errechnet mit dieser Konzentration den Endpunkt, so kann man mit diesem veränderten Parameter aus der gleichen Titrationskurve erneut die pK^a-Werte berechnen.

Diese neu berechneten pK^a-Werte werden nun wiederum als Funktion des Reagenzvolumens dargestellt und die Steigung der ausgleichenden Geraden ermittelt. Durch das Vorzeichen der Steigung wird bestimmt, ob die Ausgangskonzentration wiederum um den Faktor Δc vergrößert oder verkleinert wird. Der Korrekturfaktor Δc, der im Programm zunächst mit $0.05 \cdot c_o$ festgelegt ist, wird nach jeder Iteration halbiert, und so die tatsächliche Konzentration sehr rasch eingeschachtelt. Es können damit Einwaagefehler bis zu 20 % kompensiert werden.

Durch Rechnungen mit theoretisch berechneten Titrationskurven [10] kann gezeigt werden, daß die Iteration sehr schnell konvergiert, was leicht zu veranschaulichen ist. Verfälscht man die tatsächlich eingesetzte Ausgangskonzentration einer theoretisch berechneten Titrationskurve um 10 % (ein Faktor der bereits außerhalb aller Einwaagefehler liegen dürfte!), so wird dieser Fehler bei einem Δc-Faktor von 0.05 nach achtmaliger Iteration auf 0.04 % reduziert. Damit wird eine Genauigkeit erzielt, die über der Meßgenauig-

keit liegt. Mit dieser optimierten Ausgangskonzentration wird erneut die K_s^a-Berechnung durchgeführt.

Durch die Einführung der beschriebenen Optimierungsrechnung im K_s^a-Berechnungsprogramm kann bei der Durchführung der Titrationen unter Umständen auf eine genaue Einwaage der zu titrierenden Substanzen verzichtet werden. Ein besonderer Vorteil ist dies zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten reiner, jedoch sehr stark hygroskopischer Substanzen, deren Werte nach herkömmlichen Verfahren nur mit größtem Aufwand zu ermitteln sind.

4. Titrationen mit Fällungen der freigesetzten Basen

Bei sehr vielen - vor allem als Arzneimittel eingesetzten Substanzen - treten während der Verdrängungstitration Fällungen der freien schwachen Base bzw. Säure auf, wenn diese ungeladene Form schwer löslich ist. Dieses Problem stellte sich bei einer Reihe interessierender Substanzen. Die Lösung des Problems soll zunächst am Modellfall theoretisch berechneter Titrationskurven, bei denen Fällungen auftreten, gezeigt werden.

4.1. Berechnung von Titrationskurven mit Fällungen während der Titration

Der Berechnung der Titrationskurve einer schwachen Säure [10] liegt der Basisgleichungssatz zugrunde. Durch die entsprechende

Umformung kann man zu einem Polynom dritten Grades gelangen, dessen Lösung - d.h. die Folge der chemisch sinnvollen Nullstellen - den Verlauf der Titrationskurve darstellt.

Es soll hier die Titrationskurve des Salzes einer schwachen Base mit einer starken Säure dargestellt werden. Der Basisgleichungssatz - zur Vereinfachung der Betrachtung wird hier zunächst mit Konzentrationen gerechnet, die Aktivitätskoeffizienten werden erst später eingeführt - ist zunächst wie folgt zu formulieren:

$$\frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} = K_s \qquad (146)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \qquad (147)$$

$$[H_3O^+] + [BH^+] + c_T = c_B + [OH^-] \qquad (148)$$

$$[BH^+] + [B] = c_B \qquad (149)$$

Führt man nun den Begriff der Löslichkeit der freigesetzten Base ein, so ist der Basisgleichungssatz folgendermaßen umzuschreiben:

$$\frac{[H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{K_s}{L} = K_L \qquad (150)$$

$$[H_3O^+] + [OH^-] = K_w \qquad (151)$$

$$[H_3O^+] + [BH^+] + c_T = [OH^-] + c_B \qquad (152)$$

$$[BH^+] + [B] + \langle NS \rangle = c_B \qquad (153)$$

Sobald die Löslichkeit der freien Base überschritten ist, gilt Gleichung (154).

$$[B] = L \qquad (154)$$

L kann daher in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden (155). Es folgt daraus, daß die Gleichung für die Massenerhaltung (153) - wenigstens im Hinblick auf den Verlauf der Titrationskurve - nicht benötigt wird. Die Auflösung dieses verkleinerten Basisgleichungssatzes ergibt über Gleichung (155) und (156) Gleichung (157). Ausdruck (157) ist unter

$$\frac{[H_3O^+]}{K_L} + c_T + [H_3O^+] = \frac{K_W}{[H_3O^+]} + c_B \qquad (155)$$

$$[H_3O^+]^2 + [H_3O^+]c_T K_L + [H_3O^+]^2 K_L = K_W K_L + [H_3O^+]c_B K_L \qquad (156)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_L}{1+K_L} \cdot \frac{c_B - c_T}{2} + \sqrt{\frac{(c_B - c_T)^2}{4} \cdot \frac{K_L^2}{(1+K_L)^2} + \frac{K_L}{1+K_L} \cdot K_W} \qquad (157)$$

Berücksichtigung der speziellen numerischen Gegebenheiten [10] lösbar.

Bei der Berechnung einer Titrationskurve unter den gezeigten Bedingungen muß man zunächst prüfen, ob $[B] < L$ ist. Für diesen Fall ergibt sich der übliche Rechenweg über den Basisgleichungssatz. Für den Fall einer eintretenden Fällung, also $[B] > L$, läßt sich die Titrationskurve nach Gleichung (157) berechnen.

Führt man den mittleren Aktivitätskoeffizienten in die Berechnung ein, so ergibt sich folgender Basisgleichungssatz:

$$\frac{a_{H_3O}}{a_{HB}} = K_L^a \qquad (158)$$

$$a_{H_3O}\, a_{OH} = K_w^a \qquad (159)$$

$$[H_3O^+] + [BH^+] + c_T = [OH^-] + c_B \qquad (160)$$

Die Umformung nach Gleichung (161) zeigt, daß der mittlere Aktivitätskoeffizient aus einer Gleichung (158) eliminiert werden kann.

$$\frac{a_{H_3O}}{a_{BH}} = \frac{f_\pm [H_3O^+]}{f_\pm [BH^+]} = \frac{[H_3O^+]}{[BH^+]} = K_L \qquad (161)$$

Durch Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten folgt aus Gleichung (157) Gleichung (162).

$$[H_3O^+] = \frac{K_L^a}{1 + K_L^a} \cdot \frac{c_B - c_T}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_L^a}{1 + K_L^a}\right)^2 \cdot \frac{(c_B - c_T)^2}{4} + \frac{K_L^a}{1 + K_L^a} \cdot \frac{K_w^a}{f_\pm}} \qquad (162)$$

4.2. Auswertung von Titrationskurven, während deren Aufnahme eine Fällung der freigesetzten Base eintritt

Treten während der Titration einer Substanz Fällungen auf, so nimmt die Titrationskurve - wie bereits im letzten Abschnitt gezeigt wurde - einen anderen Verlauf, als dies

ihrer eigentlichen Dissoziationskonstanten entspricht. Eine Berechnung der Dissoziationskonstanten mit dem Programm KS-BER6 nach dem Basisgleichungssatz ist dann nicht möglich, während über die Linearisierung der Titrationskurve, zumindest für den Fall einer erst im Laufe der Titration auftretenden Fällung, brauchbare Ergebnisse erzielt werden können.

LEVY und ROWLAND [32] bestimmten über eine Linearisierung der Titrationskurve, die sich eng an die Methode von LEESON und BROWN [31] anlehnt, den K_L-Wert der ausgefällten Base. Da die Dissoziationskonstante bei Kenntnis der Löslichkeit der ausgefällten Base aus dem K_L-Wert berechenbar ist (150), bestimmen die Autoren über photometrische Messungen zunächst die Löslichkeit der ausgefallenen Base und errechnen dann die pK-Werte.

Dieses Verfahren stellt an die optischen Eigenschaften der vermessenen Substanzen bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Absorptionsmaxima ihrer dissoziierten bzw. undissoziierten Moleküle und ist meßtechnisch verhältnismäßig aufwendig.

Es sollte deshalb möglich sein, die Dissoziationskonstante direkt über die Linearisierung der Titrationskurve auch bei Titrationen mit auftretenden Fällungen mit dem Rechner zu bestimmen.

Die Untersuchungen mit theoretisch berechneten Titrationskurven zeigen, daß man prinzipiell zwei Fälle unterscheiden muß:

1) Die freigesetzte Base ist schwerlöslich und es tritt dadurch bei der ersten Reagenszugabe eine Fällung auf. Die Darstellung von z^* gegen $z^*[H_3O^+]$ ergibt für diesen Fall das Bild einer Parabel, wie Abbildung 4 zeigt. Während in diesem Fall c_A mit guter Genauigkeit bestimmbar ist, ist eine Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus dieser Kurve nicht ohne weiteres möglich.

2) Die freigesetzte Base ist zunächst in kleinen Konzentrationen löslich, bildet aber im Laufe der Titration eine Fällung aus. Die durch "Linearisierung" erhaltene Darstellung zeigt Abbildung 5.

Dieser zweite Fall ist lösbar und die Dissoziationskonstante kann mit dem Programm KS-LIN direkt bestimmt werden. Die Kurve verläuft in ihrem vorderen Teil zunächst bis zum Eintreten der Fällung linear. Aus dem letzten nicht linearen Teil der Kurve kann durch Extrapolation c_A (als Ordinatenabschnitt) bestimmt werden. Dieser Ordinatenabschnitt liegt auf einer Geraden mit den vor Eintritt der Fällung berechneten Punkten. Aus dieser Geraden kann K_s^a direkt, wie in Abschnitt 3.2. beschrieben, berechnet werden.

Im Rechenprogramm wird zunächst aus den ersten Punkten der Titrationskurve die wahrscheinlichste Gerade ermittelt. Weicht bei fortschreitender Titration ein berechneter Punkt von dieser Geraden ab, so erkennt der Rechner damit den Beginn der Fällung. Er bezieht dann die folgenden Werte nicht mehr in die Berechnung der Dissoziationskonstanten ein.

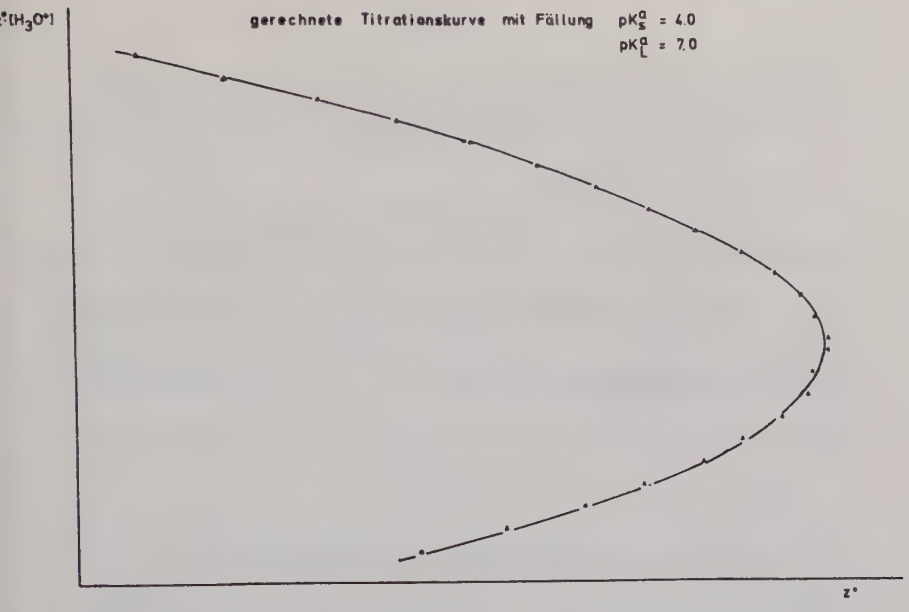

gerechnete Titrationskurve mit Fällung
pK_S^a = 4.0
pK_L^a = 7.0
z°·[H3O+]
z°

Abb. 4

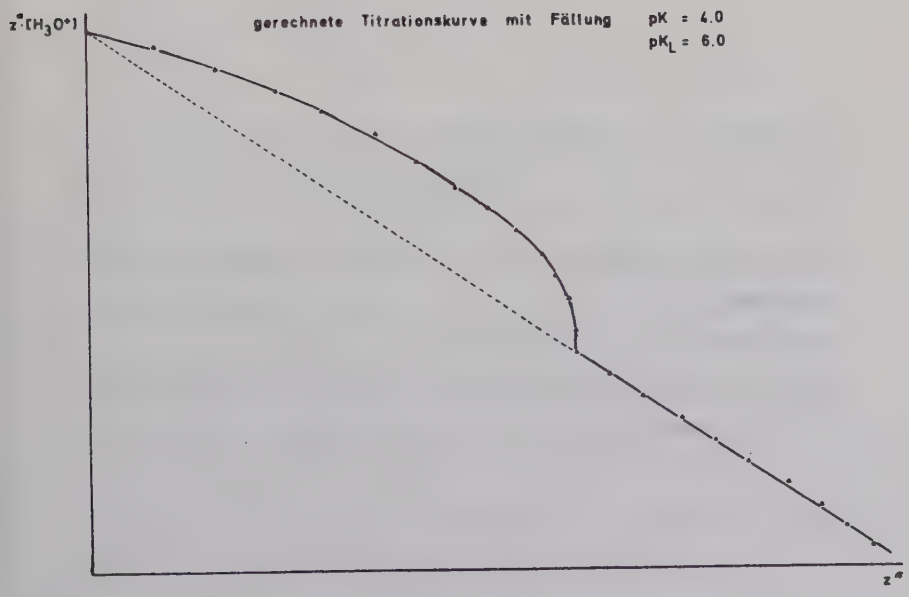

gerechnete Titrationskurve mit Fällung
pK = 4.0
pK_L = 6.0
z*·[H3O+]
z*

Abb. 5

Aus diesem Teil der Kurve wird c_A bestimmt und dieser Ordinatenabschnitt zur Bestimmung der Geraden herangezogen, aus der dann K_s^a berechnet wird.

Die nach dieser Methode bestimmten K_s^a-Werte sind nicht ganz so genau, wie die aus normalen Titrationskurven bestimmten Konstanten und weichen um etwa 0.1 pK-Einheit vom "theoretischen Wert" ab. Es ist daher technisch günstiger in Lösungsmittelgemische auszuweichen, in denen die freigesetzte Base in Lösung bleibt.

5. Titrationen in gemischten Lösungsmittelsystemen

Viele Arzneisubstanzen, besonders schwache Säuren und Basen, zum Teil allerdings auch ihre Salze, sind in Wasser wenig oder kaum löslich. Ihre Dissoziationskonstanten sind daher nicht mehr in reinem Wasser als Lösungsmittel bestimmbar. Bei der Titration der Salze ist oft die Löslichkeit der während der Titration freigesetzten schwachen Base bzw. Säure sehr viel geringer als die des Salzes. So können bereits vor dem Äquivalenzpunkt Niederschläge auftreten. Ein Zusatz von organischen Lösungsmitteln verbessert die Löslichkeit schwacher Basen bzw. Säuren meist soweit, daß die Bestimmung der Dissoziationskonstanten in diesen Systemen möglich wird. Es treten dabei jedoch eine Reihe neuer Probleme auf, die in den folgenden Abschnitten erörtert werden sollen.

5.1.1. Die Dielektrizitätskonstante von Lösungsmittelgemischen

Die meisten organischen Lösungsmittel besitzen eine sehr viel kleinere Dielektrizitätskonstante als Wasser. Die Dielektrizitätskonstante von Lösungsmittelgemischen berechnet sich näherungsweise nach (163). Dabei ist x_i der Molenbruch des Lösungsmittelgemisches, ϵ_1 und ϵ_2 sind die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Komponenten.

$$\epsilon = x_i \epsilon_1 + (1 - x_i) \epsilon_2 \qquad (163)$$

Die Dielektrizitätskonstante beeinflußt unmittelbar das Ionisierungsvermögen eines Lösungsmittels. Sie ist stark temperaturabhängig und wird durch größere Salzkonzentrationen beeinflußt [37]. Letztere Abhängigkeit spielt aber bei den hier vorliegenden Messungen keine Rolle.

5.1.2. Aktivität und Ionenprodukt des Wassers in Lösungsmittelgemischen

Die Aktivität des Wassers ist in gemischten Lösungsmittelsystemen nicht mehr wie in der reinen Phase gleich eins zu setzen. Die Aktivität des Wassers ändert sich auch nicht proportional dem Molenbruch und muß daher bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten in gemischten Lösungsmittelsystemen eingerechnet werden (siehe Abschnitt 5.2.). Infolge der veränderten Aktivität des Wassers und der gegenüber reinem

Wasser veränderten Dielektrizitätskonstanten, verändert sich auch der Wert für die Eigendissoziationskonstante des Wassers. Das Ionenprodukt des Wassers muß daher für jede Lösungsmittelmischung experimentell bestimmt werden (siehe 6.3.). Bei der in der Arbeit gewählten experimentellen Durchführung wird die scheinbare Eigendissoziation des Lösungsmittelgemisches bestimmt.

5.1.3. Ionisation - Dissoziation

In nichtwässerigen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen mit einem hohen Anteil an organischem Lösungsmittel, hat eine gemessene Aciditätskonstante nicht mehr die gleiche Bedeutung wie in wässeriger Lösung, bleibt jedoch in dem betreffenden System ein zuverlässiges Maß für die Säure-bzw. Basenstärke der vermessenen Substanz.

Vor allem bei Systemen mit Dielektrizitätskonstanten $\epsilon < 50$ [26] muß zwischen Ionisation und Dissoziation unterschieden werden. Nach der Ionisierung von Teilchen durch das Lösungsmittel tritt zunächst eine Bildung von Ionenassoziaten ein. Es bilden sich Ionenpaare aus, die durch Lösungsmittelmoleküle getrennt sind und gemeinsam von Lösungsmittelmolekülen solvatisiert werden. Der energiegewinnende Schritt ist dabei die Ausbildung coulomb'scher Wechselwirkungen dieser Assoziate mit den Lösungsmittel-Dipolen [+]. Diese Assoziate

---

+) Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels stehen in keinem Zusammenhang.

tragen garnicht oder nur sehr schwach zum Leitvermögen bzw. zum Potential der Lösung bei und werden dementsprechend nicht mit der Aciditätskonstanten erfaßt. Durch diese Tatsache liegt die durch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches bedingte Grenze, der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Bestimmungsmethode der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren bzw. Basen, bei einer Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon \approx 30$. Bei kleineren Dielektrizitätskonstanten muß mit merklichen Abweichungen der Meßwerte von den realen thermodynamischen Werten gerechnet werden.

Ein Vergleich von Dissoziationskonstanten verschiedener schwacher Säuren und Basen erscheint - wenn überhaupt - nur im gleichen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch sinnvoll. Selbst in Lösungsmittelgemischen derselben Bestandteile kann sich mit der Veränderung der prozentualen Zusammensetzung die Säure- bzw. Basenstärke einer Substanz erheblich verändern und dies nicht nur proportional der veränderten Dielektrizitätskonstanten. Es gibt bis heute keine Möglichkeit, Dissoziationskonstanten in Lösungsmittelsystemen mit verschiedenem Wassergehalt zu vermessen und auf reines Wasser zu extrapolieren.

5.1.4. Elektrodensysteme

Während in wässeriger Lösung die kombinierte Glaselektrode sehr gut zur Messung der Hydroxoniumionenaktivität herangezogen werden kann, ist die Verwendung der Einstabmeßkette

in gemischten Lösungsmittelsystemen und in nichtwässerigen Lösungsmitteln nicht mehr möglich. Die Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode, deren Potential durch eine gleichbleibende Elektrolytzusammensetzung (gesättigte KCl oder 3M-KCl in Wasser) konstant gehalten wird, ist über ein Diaphragma mit der zu vermessenden Lösung verbunden. An diesem Diaphragma kommt es bei der Messung in gemischten oder nichtwässerigen Systemen zur Ausbildung unkontrollierbarer Diffusionspotentiale, die eine Auswertung unmöglich machen. Man umgeht dies durch die Verwendung einer Meßkette ohne Überführung, bei der eine einfache Glaselektrode gegen eine Silber/Silberchloridelektrode geschaltet wird. Die Probleme, die sich dadurch für die Berechnung von a_{H_3O} ergeben, wurden bereits in Abschnitt 3.3. beschrieben.

5.2. Berücksichtigung der Aktivität des Wassers in gemischten Systemen - oder der scheinbaren Eigendissoziation eines Lösungsmittelgemisches bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten

Da die Aktivität des Wassers in Mischphasen nicht mehr gleich eins ist, muß sie bei der Ableitung der Dissoziationskonstanten aus dem Basisgleichungssatz berücksichtigt werden. Für den Fall einer schwachen Säure gilt:

$$\frac{a_{H_3O}\, a_{Az}}{a_{HAz}\, a_{H_2O}} = K_s^{a,m} \tag{164}$$

$$\frac{a_{H_3O}\, a_{OH}}{a_{H_2O}^2} = K_w^{a,m} \tag{165}$$

$$[H_3O^+] + c_T = [OH^-] + [Az^-] \tag{166}$$

$$[H_3O^+] + [Az^-] = c_B \tag{167}$$

Das Ionenprodukt des Wassers (165) und die Dissoziationskonstante (164) unterscheiden sich von ihrer in wässeriger Lösung definierten Form durch die Einrechnung der Aktivität des Wassers.

$$[OH^-] = \frac{K_w^{a,m} a_{H_2O}^2}{[H_3O^+] f_\pm^2} \tag{168}$$

$$[HAz] = c_B - [Az^-] \tag{169}$$

$$[Az^-] = \frac{c_B \cdot K_s^{a,m}\, a_{H_2O}}{a_{H_3O} f_\pm + K_s^{a,m} a_{H_2O}} \tag{170}$$

$$[H_3O^+] + c_T = \frac{K_w^{a,m} \cdot a_{H_2O}^2}{[H_3O^+]\, f_\pm^2} + \frac{c_B \cdot K_s^{a,m}\, a_{H_2O}}{[H_3O^+]\, f_\pm^2 + K_s^{a,m}\, a_{H_2O}} \tag{171}$$

$$K_s^{a,m} a_{H_2O} ([H_3O^+]^2 f_\pm^2 + c_T [H_3O^+] f_\pm^2 - c_B [H_3O^+] f_\pm^2 - K_w^{a,m} a_{H_2O}^2) =$$
$$K_w^{a,m} a_{H_2O}^2 \cdot [H_3O^+] f_\pm^2 - [H_3O^+] f_\pm^4 - c_T [H_3O^+]^2 f_\pm^4$$

$$K_s^{a,m} a_{H_2O} = \frac{a_{H_3O} f (K_w^{a,m} a_{H_2O}^2 - a_{H_3O}^2 - c_T a_{H_3O} f_\pm)}{a_{H_3O}^2 + (c_T - c_B) a_{H_3O} f_\pm - K_w^{a,m} a_{H_2O}} \tag{172}$$

In der Bestimmungsgleichung (172) für die Berechnung der Dissoziationskonstanten in Mischphasen, taucht der Aktivitätskoeffizient des Wassers, außer in der Konstanten selbst, die ja bestimmt wird, nur als Produkt mit der Eigendissoziation des Wassers auf. Die Eigendissoziation des Wassers, d.h. die "scheinbare Eigendissoziation des Lösungsmittelsystems" wird experimentell bestimmt. Dabei erhält man immer den realen, d.h. mit dem Aktivitätskoeffizienten zu formulierenden Wert $K_w^{a,m} \cdot (a_{H_2O})^2$. Bezeichnet man diese Konstante mit K_w^* und setzt sie in Gleichung (172) ein, so ergibt sich für die entsprechend definierte Konstante K_s^* formal der gleiche Ausdruck wie in reinem Wasser als Lösungsmittel. Alle abgeleiteten Bestimmungsgleichungen für K_s^a können also auch in Mischphasen ohne Änderungen angewendet werden.

Die Bestimmung der Aktivität des Wassers ist z.B. gaschromatographisch möglich [36], und man kann dann aus den K_s^*-Werten die $K_s^{a,m}$-Werte nach Gleichung (173) berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch prinzipiell nur die K_s^*-Werte bestimmt.

$$K_w^* = K_w^{a,m} a_{H_2O} \qquad (173)$$

$$K_s^* = K_s^{a,m} \cdot a_{H_2O} \qquad (174)$$

$$K_s^* \; K_b^* = K_w^* \qquad (175)$$

6. Meßproblematik

Die Hydroxoniumionenaktivität einer Lösung kann mit jeder „protonenempfindlichen" Elektrode bestimmt werden. Die klassische Elektrode für pH-Messungen ist die Platin-Wasserstoffelektrode, die jedoch wegen ihrer relativ komplizierten Handhabung für das in dieser Arbeit angestrebte Routineverfahren wenig geeignet ist. Es wird deshalb die Glaselektrode verwendet, die sich durch eine besonders einfache Anwendung auszeichnet und sehr genaue und reproduzierbare Ergebnisse liefert.

6.1. Kombinierte Glaselektrode

Die Einstab-Meßkette, bei der eine Glaselektrode gegen eine Silber/Silberchlorid-Vergleichselektrode geschaltet, und deren Innenlösung so beschaffen ist, daß die Gesamtspannung der Kette E = OmV beträgt, wenn die zu messende Lösung einen pH-Wert von pH = 7 besitzt, ist die in ihrer Anwendung einfachste Meßkette zur Messung der Hydroxoniumionenaktivität. Sie liefert im Gegensatz zu der im nächsten Abschnitt beschriebenen Meßkette ohne Überführung direkt die Wasserstoffionenaktivität.

Die Definition des pH-Wertes geht auf Sörensen zurück [42]. Als Definitionsgleichung gilt:

$$pH = -\log a_{H_3O} \qquad (176)$$

Diese Bedingung kann weder meßtechnisch noch rechnerisch exakt erfüllt werden. Statt des spezifischen Aktivitätskoeffizienten f_{H_3O} läßt sich nur der mittlere Aktivitätskoeffizient $f_{\pm}$ berechnen. Man bezieht deshalb vorteilhafterweise alle pH-Messungen auf eine konventionelle pH-Skala, die auf genau definierten und vom National-Bureau of Standards (NBS) USA [1 , 43] vermessenen Puffern basiert. Auf diese Skala bezogene pH-Werte bezeichnet man als pH(S)-Werte. Für die Bestimmung dieser pH(S)-Werte müssen die Elektrodensteilheit σ und der Potentialnullpunkt pH_o der kombinierten Glaselektrode bestimmt werden. Das ideale Potential einer kombinierten Glaselektrode ist durch Gleichung (177), das tatsächliche durch Gleichung (178) gegeben. Aus Gleichung (177) folgt für pH(M) bei idealen Bedingungen Gleichung (179). Unter normalen Meßbedingungen gilt Gleichung (180). pH(S) läßt sich dann nach Gleichung (181) berechnen.

$$E = 59.16\,[7 - pH(S)] \qquad (177)$$

$$E = \sigma\,[pH_o - pH(S)] \qquad (178)$$

$$pH(M) = 7 - \frac{E}{59.16} \qquad (179)$$

$$pH(M) = 7 - \frac{\sigma}{59.16}\,[pH_o - pH(S)] \qquad (180)$$

$$pH(S) = \frac{59.16}{\sigma}\,[pH(M) - 7] + pH_o \qquad (181)$$

Vermißt man eine Anzahl ausgesuchter NBS-Puffer und stellt die gemessenen pH(M)-Werte gegen die pH(S)-Werte der Puffer graphisch dar, so lassen sich aus diesem Diagramm sehr leicht pH_o und Steilheit entnehmen. Da die graphische Darstellung die volle Genauigkeit der Messung nicht ausnutzen kann, wird zusätzlich eine Auswertung der Meßwerte über ihre Approximation durch eine Gerade durchgeführt. Nach der Methode der kleinsten Summen der Fehlerquadrate, wird aus den Koordinaten der Meßpunkte die wahrscheinlichste Gerade berechnet, aus der dann pH_o und Steilheit berechnet werden können.

6.2. Meßkette ohne Überführung - Glas-Silber/Silberchlorid

Wie schon in vorangegangenen Abschnitten beschrieben, kann sich bei Messungen in gemischten und in nichtwässerigen Lösungsmitteln am Diaphragma der Vergleichselektrode ein relativ hohes Diffusionspotential zwischen der Meßlösung und der wässerigen KCl-Lösung der Vergleichselektrode ausbilden, das sich zum äußeren Phasengrenzpotential der Glasmembran addiert und das Meßergebnis verfälscht. Um dieses nicht unbeträchtliche Potential auszuschalten, wurde von einigen Autoren [40, 6, 27, 19] vorgeschlagen, die flüssige Phase der Bezugselektrode an die Meßlösung anzugleichen. Dies ist praktisch nicht immer durchführbar.

Bei dieser Arbeit wurde als Vergleichselektrode ein anodisch chlorierter Silberstab, also eine Silber-Silberchlorid-Elektrode, deren Potential durch Zusatz von 0.005 m Natrium-

chlorid zu allen verwendeten Lösungen konstant gehalten wird, benutzt. Um aus dem gemessenen Potential die Hydroxoniumionenaktivität berechnen zu können, muß zunächst das Standardpotential der Silber/Silberchloridelektrode bestimmt werden. Jeder Fehler bei der Bestimmung von E^{o} geht unmittelbar in die ermittelten Dissoziationskonstanten ein.

6.2.1. Bestimmung des Standardpotentials der Silber/Silberchloridelektrode

Tauchen in eine Salzsäurelösung eine Glaselektrode und eine Silber/Silberchloridelektrode ein, so ist das Potential der Meßkette durch Gleichung (188) gegeben. Für das Potential der Glas- und der Silber/Silberchlorid-Elektrode gelten Gleichung (182) und (183). Die Aktivität der Silberionen ist durch das Löslichkeitsprodukt L_{AgCl} und durch die Aktivität der Chloridionen bestimmt. Aus Gleichung (183) und (184) folgt für das Gleichgewichtspotential der Silber/Silberchloridelektrode Gleichung (185). Faßt man alle konstanten Glieder zu E^{o} zusammen, so erhält man Gleichung (186) bzw. (187). Damit ist gezeigt, daß das Potential der Silber/Silberchloridelektrode von der Aktivität der Chloridionen abhängt. Eine genau definierte Chloridionenkonzentration aller verwendeten Lösungen ist daher unbedingt erforderlich.

Glaselektrode | $a_{H_3O} \cdot a_{Cl}$ | Ag/AgCl-Elektrode

$$E_{Glas} = E^{\circ}_{Glas} + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O} \qquad (182)$$

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag} \qquad (183)$$

$$K_L = a_{Ag}\, a_{Cl} = a^2 \qquad (184)$$

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_L - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl} \qquad (185)$$

$$E_{Ag} = E^{\circ *}_{Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl} \qquad (186)$$

$$E_{Ag} = E^{*}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl}} \qquad (187)$$

$$\Delta E = E_{Glas} - E_{Ag} = E^{\circ}_{Gl.} - E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl}} \qquad (188)$$

Ausdruck (188) vereinfacht sich bei Verwendung der Wasserstoffelektrode, da das Potential dieser Elektrode definitionsgemäß Null ist. Für das Potential der Meßkette Pt/H_2-Silber/Silberchlorid gilt Gleichung (189).

$$Pt/H_2 \mid a_{H_3O} \cdot a_{Cl} \mid Ag/AgCl$$

$$\Delta E = E^{\circ}_{H} - E_{Ag} = -E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl}} \qquad (189)$$

Wegen ihrer einfacheren Handhabung ist jedoch die Glaselektrode für ein Routineverfahren wesentlich geeigneter. Dabei muß beachtet werden, daß bei einer solchen Meßanordnung nicht mehr das eigentliche Standardpotential der Silber/

Silberchloridelektrode, sondern das Standardpotential der Meßkette ermittelt wird. Unter Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten und Umformung folgt aus Gleichung (188) Gleichung (190).

$$\Delta E = 59.16 \log [H_3O^+] + 59.16 \log [Cl^-] + 2 \cdot 59.16 \cdot \log f_\pm \qquad (190)$$

$$E - 118.32 \log c = E^\circ_{Gl.} - E^\circ_{Ag} + 118.32 \log f_\pm \qquad (191)$$

Formt man Gleichung (190) nach (191) um, so enthält die linke Seite der Gleichung jetzt die bekannte Konzentration der Lösung und das gemessene Potential. Prinzipiell kann man $E - 118.32 \log c$ gegen $\sqrt{c}$ auftragen und aus der Extrapolation gegen $c = 0$ das Standardpotential bestimmen. Eine genauere Betrachtung der DEBYE-HÜCKEL Beziehung für den Aktivitätskoeffizienten zeigt aber, daß eine Polynomapproximation - vor allem in gemischten Lösungsmittelsystemen - zu besseren und vor allem reproduzierbaren Werten für das Standardpotential führt [39].

6.3. Das Ionenprodukt des Wassers

Die Eigendissoziation des Wassers kann aus potentiometrischen und konduktometrischen Messungen bestimmt werden. Bei hinreichender Genauigkeit ist die potentiometrische Messung, die hier beschrieben wird, experimentell einfacher durch-

zuführen. Für reines Wasser kann auf Literaturwerte zurückgegriffen werden, während in gemischten Lösungsmittelsystemen das Ionenprodukt des Wassers in der Mischung experimentell bestimmt werden muß. Diese Messungen wurden mit der in Abschnitt 6.2.2. beschriebenen Meßanordnung durchgeführt. Es sei angemerkt, daß bei den hier angestrebten, für einen Routinebetrieb geeigneten Meßbedingungen, die Werte für die Eigendissoziation des Lösungsmittels nur auf etwa 0.2 logarithmische Einheiten genau bestimmt werden. Dieser relativ hohe Fehler hat aber auf den Wert für die Dissoziationskonstante nur einen äußerst geringen Einfluß.

6.3.1. Bestimmung der Eigendissoziation des Wassers bzw. des Lösungsmittelsystems

Die Gleichgewichtskonstante der Eigendissoziation des Wassers läßt sich aus einer der Standardpotentialbestimmung der Meßkette entsprechenden Meßreihe im alkalischen Bereich ermitteln. Der Zusatz an Natriumchlorid entspricht dabei zweckmäßig der Laugenkonzentration, er kann jedoch auch konstant auf 0.005 m gehalten werden. Die EMK der Zelle ergibt sich nach Gleichung (192), die Hydroxoniumionenaktivität aus der Gleichung der Eigendissoziation des Wassers (193). Ersetzt man aus dieser Gleichung die Hydroxoniumionenaktivität in Gleichung (192) und formt um, so kommt man zu Gleichung (194).

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O} a_{Cl} = \Delta E - \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] f_\pm [Cl^-] f_\pm \qquad (192)$$

$$\frac{a_{H_3O} a_{OH}}{a_{H_2O}} = K_w^{a,m} \qquad (193)$$

$$\Delta E - \Delta E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]}{[OH^-]} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{(f_{H_3O} f_{Cl}) \cdot f_{H_2O}}{f_{H_3O} \cdot f_{OH}} - \frac{RT}{F} \ln K_w^{a,m} \qquad (194)$$

ΔE erhält man als Meßwert der EMK der Zelle, das Standardpotential der Meßkette ist bereits bekannt. Trägt man in einem Diagramm $- \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cl^-]}{[OH^-]}$ gegen die Ionenstärke auf, so erhält man bei der Extrapolation für $J = 0$ die Eigendissoziationskonstante $K_w^{a,m}$ des Wassers [38].

7. Rechenprogramme

Alle Protokolle sind Arbeitslaufprotokolle und enthalten deshalb neben dem eigentlichen Programmtext, der in der Programmiersprache ALGOL 60 erstellt wurde, rechnergebundene Angaben. Die Programme wurden für die TR 4 der ZRA Marburg geschrieben und dort gerechnet. Für den Ausdruck der Ergebnisse werden Protokollbeispiele angegeben.

7.1. Programm KW-PLOT

Für die Berechnung der Dissoziationskonstanten in den Programmen KS-BER6 und KS-LIN wird, falls die Ergebnisse aus Titrationen anfallen, die mit der Meßkette ohne Überführung vermessen wurden, deren Standardpotential benötigt. Das Programm KW-PLOT berechnet das Standardpotential der Meßkette Glas- Silber/Silberchlorid, das Ionenprodukt des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches und den mittleren Aktivitätskoeffizienten der geladenen Teilchen nach DEBYE—HÜCKEL. Die Extrapolation des Standardpotentials und des Ionenprodukts wird graphisch dargestellt.

7.1.1. Programmbeschreibung

Im Block RECH1 beginnt das Programm mit dem Einlesen der Daten (siehe Dateneingabe). Nach dem Einlesen der zur Berechnung der DEBYE-HÜCKEL Parameter benötigten Werte, werden die Meßwertpaare Konzentration und dazugehöriger gemessener Potentialwert aus der Meßreihe im sauren Bereich in das zweidimensionale Feld SA eingelesen. Es wird für jedes Wertepaar die Wurzel aus der Konzentration und der dazugehörige korrigierte Potentialwert (vgl. Gleichung (191)) berechnet. Diese Werte werden in den Feldern X und Y abgespeichert.

In der Prozedur GERAUS wird für diese, durch die Koordinaten X und Y bestimmten Meßpunkte, nach der kleinsten Summe der Fehlerquadrate, die ausgleichende Gerade berechnet und das Standardpotential für c = 0 extrapoliert. Da die Meß-

punkte nur näherungsweise auf einer Geraden liegen, exakter aber durch ein Polynom dritten Grades approximiert werden können [39] , wird nach der Prozedur GERAUS die Prozedur AUSGLP (Ausgleichspolynom) aufgerufen. Hier werden aus den Meßwertpaaren die Produktsummen gebildet und in der zweidimensionalen Matrix AR abgespeichert. Die Prozedur ist zur Berechnung von Polynomen beliebigen Grades eingerichtet. Im Programm wird das Polynom dritten Grades aufgerufen und damit zugleich die Größe der Matrix bestimmt. In der Prozedur AUSGLP werden dann durch den Aufruf der Unterprozedur LINGLS (lineares Gleichungssystem) die Polynomkoeffizienten bestimmt, die sich nach ihrer Berechnung in der Diagonalen des Feldes AR befinden. Der Wert des Standardpotentials wird extrapoliert (Polynomkoeffizient P0).

Im Block RECH3 werden die Meßwertpaare der Meßreihe im alkalischen Bereich eingelesen und nach Gleichung (194) umgerechnet. Die ausgleichende Gerade wird wiederum durch Aufruf der Prozedur GERAUS bestimmt, und für J = 0 der K_w^a-Wert extrapoliert.

Die berechneten Werte werden tabellarisch ausgedruckt (vgl. Protokollausdruck). Zusätzlich zum gemessenen korrigierten Potential der Meßkette wird das nach dem extrapolierten Wert berechnete Potential ausgedruckt, sowie seine Abweichung vom gemessenen Potential. Die Tabelle schließt mit dem Ausdruck des extrapolierten Wertes.
Drei Tabellen werden in dieser Weise erstellt:

1) Die Bestimmung des Standardpotentials der Meßkette durch linearen Ausgleich der Meßwerte (DRUCK1).

2) Die Bestimmung des Standardpotentials der Meßkette durch Approximation der Werte mit einem Polynom dritten Grades (DRUCK2).
3) Die Bestimmung des Ionenproduktes des Wassers (DRUCK3).

In den Blöcken ZEICH1, ZEICH2 und ZEICH3 werden die den Blöcken DRUCK1, DRUCK2 und DRUCK3 entsprechenden Diagramme zur Kontrolle der Meßreihe auf dem Plotter gezeichnet.

Im Block RECH4 werden die gemessenen mittleren Aktivitätskoeffizienten ausgerechnet, durch die Prozedur AUSGLP approximiert und mit den nach DEBYE-HÜCKEL berechneten Werten verglichen. Zur Kontrolle werden die Polynomkoeffizienten ausgedruckt.

7.1.2. Dateneingabe

Die Daten werden in folgender Reihenfolge eingelesen:

1) NAME : ein Datenfeld, das für die Kennzeichnung der Meßreihe reserviert ist. Es kann 64 Zeichen aufnehmen.
2) DAT : der Parameter kann die Werte 1 und 2 annehmen.
   DAT = 1 bei gemischten Systemen, gefolgt von
   V1 : Vol. % des organischen Lösungsmittelanteils
   DK1 : Dielektrizitätskonstante des organischen Lösungsmittels
   DI1 : Dichte des organischen Lösungsmittels

MG1 : Molekulargewicht des organischen Lösungsmittels

V2 : Vol. % Wasser

DK2 : Dielektrizitätskonstante Wasser

DK2 : Dichte ρ Wasser

MG2 : Molekulargewicht Wasser

TEMP : Meßtemperatur

DAT = 2 in reinem Wasser, es folgen

DK : Dielektrizitätskonstante

TEMP : Meßtemperatur

3) WERTSA : Anzahl der Meßwertpaare der sauren Meßreihe

4) C , E : Die Meßwertpaare Konzentration und Potential

5) WERTBA : Anzahl der Wertepaare der basischen Meßreihe

6) TYP : Der Parameter kann die Werte 1, 2 und 3 annehmen. Es bedeutet der Wert:

1 : $[Cl^-] = [OH^-]$

2 : $[Cl^-] =$ konst., z.B. 0.005 m NaCl, die anschließend als CF eingelesen wird.

3 : $[Cl^-] \neq [OH^-]$ von der Hydroxylionenkonzentration nur geringfügig abweichende Chloridionenkonzentration. Es folgt das Einlesen des Korrekturfaktors FF.

7) C , E : Die Meßwertpaare Konzentration und Potential.

Anmerkung: Wegen der vereinbarten Datenfeldgröße können für beide Meßreihen maximal jeweils 10 Meßwertpaare eingelesen werden.

```
   7.1.3.                    KW-PLOT    ZRA MARBURG  05.12.72      2

ALGOL DATA OPERATOR TR4   MV5 , DEC 69 , MODE  4

'('ISOPROPANOL 40 PROZ,                                              ')'
1
40  18,3  0,7855  60,1
60  78,54  1,0  18,01
25  8
0,1  318,0   0,08  306,8   0,05  285,1   0,025  252,5
0,01  289,0   0,005  175,9   0,001  96,5   0,0005  62,6
7  1
0,100806  -417,0   0,050403  -418,9
0,0252015  -421,2   0,0100806  -421,0
0,005043  -421,9   0,001100806  -418,0
0,000504^3  -412,8

     44  DATA WERE STORED, INTERNAL NAME IS    101     101



ALCOR TR4 (2)    MV 16,  OCT, 70 , MODE   2

        'BEGIN' 'COMMENT' PROGRAMM ZUR BESTIMMUNG VON EG UND KW
                          IN GEMISCHTEN LOESUNGSMITTELSYSTEMEN;
        'PROCEDURE' PLOTPA; 'CODE';
        'REAL' 'PROCEDURE' LOG10(X); 'CODE';
        'BEGIN'
        'REAL' V1,DK1,DI1,MG1,V2,DK2,DI2,MG2,N1,N2,X1,DK,A0,B0,M,EG,IS,
               S00,A1,A2,MAXP,MINP,C,F,EGG,MP,CF,MAXK,MINK,FF,KWG,MG,CG,
               SC,Y1,FAKTOR,ZX,MK,MGER,BGER,TEMP,P0,P1,P2,P3,STH;
        'INTEGER' WERTSA,WERTRA,N,TYP,DAT;
        'ARRAY' SA,BA[1:5,1:10],X,Y,XX,YY[1:10],NAME[1:11],AR[1:4,1:5];



        'PROCEDURE' GERAUS(AX,AY,N);
        'VALUE' N;
        'INTEGER' N;  'ARRAY' AX,AY;
        'BEGIN'
        'COMMENT' PROZEDUR ZUR AUSGLEICHUNG VON MESSWERTEN
                  DURCH EINE GERADE
                  DIE X- BZW Y-WERTE MUESSEN SICH BEI AUFRUF DER PROZEDUR
                  IN DEN DATENFELDERN AX BZW AY BEFINDEN
                  N IST DIE ZAHL DER MESSWERTPAARE;
        'REAL' SX,SX2,SY,SXY,X,Y,NN;
        'INTEGER' M;

        SX:=SX2:=SY:=SXY:=0;
        'FOR' M:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
        'BEGIN'
                X:=AX[M]; Y:=AY[M];
                SX:=SX+X; SY:=SY+Y;
                SX2:=SX2+X*X; SXY:=SXY+X*Y;
        'END' PRODUKTSUMMEN;

        NN:=N*Sx2-Sx*Sx;
        MGER:=(N*SXY-SX*SY)/NN;
        BGER:=(SX2*SY-SX*SXY)/NN;
        'END' PROZEDUR AUSGLEICHUNG DURCH GERADE;
```

```
'PROCEDURE' LINGLS(AR,GRAD);
'VALUE' GRAD; 'INTEGER' GRAD; 'ARRAY' AR;
'BEGIN'
'COMMENT' PROZEDUR ZUR LOESUNG EINES LINEAREN GLEICHUNGSSYSTEMS
          VOM GRADE GRAD
          DIE KOEFFIZIENTENMATRIX MUSS IM ZWEIDIMENSIONALEN
          FELD AR[1:GRAD+1,1:GRAD+2] ABGESPEICHERT SEIN
          DIE LOESUNG STEHT ANSCHLIESSEND IN DER DIAGONALEN
          DES GLEICHEN FELDES;
'REAL' ZW; 'INTEGER' P,Z,S,G;
G:=GRAD+1;

'COMMENT' BILDUNG DER DREIECKSMATRIX;
'FOR' P:=1 'STEP' 1 'UNTIL' GRAD-1 'DO'
'BEGIN'
        'FOR' Z:=P+1 'STEP' 1 'UNTIL' G 'DO'
        'BEGIN'
              ZW:=AR[Z,P]/AR[P,P];
              'FOR' S:=P+1 'STEP' 1 'UNTIL' G+1 'DO'
              AR[Z,S ]:=AR[Z,S]-ZW*AR[P,S];
         'END';
'END' BILDUNG DER DREIECKSMATRIX;

'COMMENT' LOESUNG DES LINEAREN GLEICHUNGSSYSTEMS UND
          ABSPEICHERN DER ERGEBNISSE;
AR[G,G]:=AR[G,G+1]/AR[G,G];
'FOR' P:=G-1 'STEP' -1 'UNTIL' 1 'DO'
'BEGIN'
        ZW:=AR[P,G+1];
        'FOR' S:=G 'STEP' -1 'UNTIL' P+1 'DO'
        ZW:=ZW-AR[P,S]*AR[S,S];
       AR[P,P]:=ZW/AR[P,P];
'END' LOESUNG UND ABSPEICHERN;
'END' PROZEDUR LINGLS;




'PROCEDURE' AUSGLP(AX,AY,N,GRAD,AR);
'VALUE' N,GRAD; 'INTEGER' N,GRAD; 'ARRAY' AX,AY,AR;
'BEGIN'
'COMMENT' PROZEDUR ZUR AUSGLEICHUNG VON MESSWERTEN UEBER POLYNOM
          DIE X- UND Y-WERTE MUESSEN SICH BEI AUFRUF DER PROZEDU
          IN DEN FELDERN AX UND AY BEFINDEN
          N IST DIE ZAHL DER MESSWERTPAARE
          GRAD IST DER GRAD DES GEWUENSCHTEN AUSGLEICHSPOLYNOMS
          DIE POLYNOMKOEFFIZIENTEN BEFINDEN SICH NACH DEM AUS-
          GLEICHUNG IN DER DIAGONALEN DES FELDES AR;
'REAL' X,Y,ZW; 'INTEGER' M,P,Z,S;
'FOR' Z:=1 'STEP' 1 'UNTIL' GRAD+1 'DO'
'FOR' S:=1 'STEP' 1 'UNTIL' GRAD+2 'DO' AR[Z,S]:=0;


'COMMENT' BERECHNUNG DER PRODUKTSUMMEN;
'FOR' M:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
        X:=AX[M]; Y:=AY[M];
        ZW:=1;
        'FOR' P:=2 'STEP' 1 'UNTIL' GRAD+1 'DO'
        'BEGIN'
```

```
166  0762A BINDER     1433 KW-PLOT    ZRA MARBURG  05.12.72      4

                    ZW:=ZW*X;
                    AR[1,P]:=ZW*AR[1,P];
               'END';
               Z:=2;
               'FOR' P:=GRAD+1 'STEP' 1 'UNTIL' 2*GRAD 'DO'
               'BEGIN'
                    ZW:=ZW*X;
                    AR[Z,GRAD+1]:=ZW*AR[Z,GRAD+1];
                    Z:=Z+1;
               'END';
               ZW:=Y;
               'FOR' P:=1 'STEP' 1 'UNTIL' GRAD+1 'DO'
               'BEGIN'
                    AR[P,GRAD+2]:=ZW*AR[P,GRAD+2];
                    ZW:=ZW*X;
          'END';
'END' AUFFUELLEN DER ERSTEN ZEILEN UND DER BEIDEN LETZTEN SPALTEN;


'COMMENT' AUFFUELLEN DER MATRIX AR;
'FOR' S:=GRAD 'STEP' -1 'UNTIL' 1 'DO'
'FOR' Z:=GRAD+1 'STEP' -1 'UNTIL' 2 'DO'
     AR[Z,S]:=AR[Z-1,S+1];
AR[1,1]:=N;
LINGLS(AR,GRAD);
'END' PROZEDUR POLYNOM-AUSGLEICHUNG;



RECH 1;
'COMMENT' DATENEINGABE UND UMRECHNUNG FUER DERYE HUECKEL PARAMETER
READ (NAME);
READ (DAT);
'IF' DAT 'EQUAL' 1 'THEN'
'BEGIN'
READ (V1,DK1,DI1,MG1,V2,DK2,DI2,MG2,TEMP);
     N1:=V1*DI1/MG1;
     N2:=V2*DI2/MG2;
     X1:=N1/(N1+N2);
     DK:=X1*DK1+(1-X1)*DK2;
'END';

'IF' DAT 'EQUAL' 2 'THEN' READ (DK,TEMP);
     TEMP:=273+TEMP;
     A0:=1824600/(DK*TEMP*SQRT(DK*TEMP));
     B0:=4*50,29/SQRT(DK*TEMP);
     STH:=59,16*TEMP/298;
     TEMP:=TEMP-273;



RECH2;
'COMMENT' BERECHNUNG DES STANDARDPOTENTIALS DURCH
          LINEARE AUSGLEICHUNG DER MESSWERTE;

READ (WERTSA);
MAXP:=-10000; MINP:=10000;
'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
'BEGIN'
        READ(C,E);
        SA[1,N]:=C; SA[2,N]:=E;
        E:=Y[N]:=E-2*STH*LOG10(C);
```

```
166  0762A BINDER     1433 KW-PLOT     ZRA MARBURG  05.12.72      5

        X[N]:=SQRT(C);
        'IF' E 'GREATER' MAXP 'THEN' MAXP:=E;
        'IF' E 'LESS' MINP 'THEN' MINP:=E;
'END';
GERAUS(X,Y,WERTSA); E0G:=BGER; MP:=MGER;
'IF' E0G 'GREATER' MAXP 'THEN' MAXP:=E0G;
'IF' E0G 'LESS' MINP 'THEN' MINP:=E0G;
E:=E0G+MP×0,4;
'IF' E   'GREATER' MAXP 'THEN' MAXP:=E;
'IF' E   'LESS' MINP 'THEN' MINP:=E;
AUSGLP(X,Y,WERTSA,3,AP);
P0:=AP[1,1]; P1:=AP[2,2];P2:=AP[3,3]; P3:=AP[4,4];
E00:=P0;
E:=P0+P1×0,4+P2×0,16+P3×0,064;
'IF' E 'GREATER' MAXP 'THEN' MAXP:=E;
'IF' E 'LESS' MINP 'THEN' MINP:=E;



RECH3;

'COMMENT' BERECHNUNG DES IONENPRODUKTES DES LOESUNGSMITTELSYSTEMS
          UEBER LINEARE AUSGLEICHUNG DER MESSWERTE;
MAXK:=-10000; MINK:=10000;
READ(WERTBA, TYP);
'IF' TYP 'EQUAL' 2 'THEN' READ (CF);
'IF' TYP 'EQUAL' 3 'THEN' READ (EE);
'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTBA 'DO'
'BEGIN'
        READ(C,E);
        BA[1,N]:=C; BA[2,N]:=E;
        XX[N]:=C;
        'IF' TYP 'EQUAL' 1 'THEN' CF:=C;
        'IF' TYP 'EQUAL' 3 'THEN' CF:=C×FF;
        E:=YY[N]:= (E00-E)/STH-LOG10(C/CF);
        'IF' E 'GREATER' MAXK 'THEN' MAXK:=E;
        'IF' E 'LESS'    MINK 'THEN' MINK:=E;
'END';
GERAUS(XX,YY,WERTBA);
KWG:=BGER; MK:= MGER;
'IF' KWG 'GREATER' MAXK 'THEN' MAXK:=KWG;
'IF' KWG 'LESS'    MINK 'THEN' MINK:=KWG;
E:=KWG+MK×0,16;
'IF' E 'GREATER' MAXK 'THEN' MAXK:=KWG;
'IF' E 'LESS'    MINK 'THEN' MINK:=KWG;


DRUCK1;
OUTPUT(1,'('×'('BESTIMMUNG DES STANDARDPOTENTIALS EINER MESSKETTE
PRINT(NAME);
OUTPUT(1,'('2/'('LINEARE AUSGLEICHUNG DER MESSWERTE')',/,
              '(' C        SQRT(C)    Y(M)      Y(BER)      ABW')'
'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
'BEGIN'
        C:=SA[1,N]; SC:=SQRT(C) ;
        E:=Y[N];
        Y1:=E00+MP×SC;
        OUTPUT(1,'('/D,5D3B,D,4D3B,(-3ZD.D3B)')',
        C,SC,E,Y1,E-Y1);
'END';
OUTPUT(1,'('2/'('EXTRAPOLIERTER WERT FUER E0:  ')',-2ZD.2D')',-E
```

```
66  0762A BINDER      1433 KW-PLOT     ZRA MARBURG  05.12.72       6


    DRUCK2;
    OUTPUT(1,'('5/'('AUSGLEICHUNG DER WERTE UEBER POLYNOM 3.GRADES')',
    '('  C         SQRT(C)     Y(M)       Y(BER)       ABW')''')');
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
    'BEGIN'
            C:=SA[1,N]; SC:=SQRT(C);
            E:=Y[N];
            Y1:=P0+SC*P1+SC*SC*P2+SC*SC*SC*P3;
            OUTPUT(1,'('/D.5D3B,D.4D3B,(-3ZD.D3B)')',
            C,SC,E,Y1,E-Y1);
    'END';
    OUTPUT(1,'('2/,'('EXTRAPOLIERTER WERT FUER E0:  ')',-2ZD.2D')',-P0


    DRUCK3;
    OUTPUT(1,'('5/'('BESTIMMUNG DES IONENPRODUKTES DES LOESUNGSMITTELS
    '('LINEARE AUSGLEICHUNG DER MESSWERTE')',2/,
    '('  C          Y(M)       Y(BER)       ABW')''')');
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTBA 'DO'
    'BEGIN'
            C:=BA[1,N];
            E:=YY[N];
            Y1:=KWG+MK*C;
            OUTPUT(1,'('/D.5D3B,(-3ZD.3D2B)')',
            C,E,Y1,E-Y1);
    'END';
    OUTPUT(1,'('3/'('EXTRAPOLIERTER WERT FUER KW :')',3BD,3D'-2D/,
                    '('EXTRAPOLIERTER WERT FUER PKW:')',-2ZD,3D')',
                       10'POWER'(-KWG),KWG);









    ZEICH1;
    MAXK:=ENTIER(MAXK)+1; MINK:=ENTIER(MINK)-1;
    FAKTOR:=10/(MAXK-MINK);
    PLOTPA(1,6,5,-3);
    PLOTPA(1,0,10,2);
    PLOTPA(4,1,11.3,0.35,0,'('IONENPRODUKT')');
    PLOTPA(4,1,10.5,0.28,0,NAME);
    PLOTPA(4,-2,10.3,0,21,0,'('-LOG(KW)')');
    'FOR' N:=MAXK 'STEP' -1 'UNTIL' MINK 'DO'
    'BEGIN' PLOTPA(5,-1.5,(N-MINK)*FAKTOR,0,21,0,N,4,1);
            PLOTPA(4,0,(N-MINK)*FAKTOR,0.2,90,14);
    'END';
    PLOTPA(1,12,0,2);
    PLOTPA(4,12,2,-0.14,0.28,0,'('C')');
    'FOR' N:=WERTBA-1 'STEP' -1 'UNTIL' 1 'DO'
    'BEGIN' PLOTPA(5,XX[N]*100,-0.2,0.21,270,XX[N],5,3);
            PLOTPA(4,XX[N]*100,0,0.2,0,14);
    'END';
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTBA 'DO'
              PLOTPA(4,XX[N]*100,(YY[N]-MINK)*FAKTOR,0,2,0,12);
    PLOTPA(1,0,(KWG-MINK)*FAKTOR,3);
    PLOTPA(1,0,(KWG-MINK)*FAKTOR,2);
```

```
166  0762A BINDER      1433 KW-PLOT     ZRA MARBURG  05.12.72        7

      'FOR' ZX:=0 'STEP' 0,01 'UNTIL' 11 'DO'
              PLOTPA(1,ZX,(KWG+MK×ZX/100-MINK)×FAKTOR,1);
      PLOTPA(5,-2,(KWG-MINK)×FAKTOR,0.21,0,KWG,6,3);



      ZEICH2;
      MAXP:=ENTIER(MAXP/10)+1; MINP:=ENTIER(MINP/10);
      FAKTOR:=10/(MAXP-MINP);
      PLOTPA(1,0,15,-3);
      PLOTPA(1,0,10,2);
      PLOTPA(4,1,11,3,0.35,0,'('STANDARDPOTENTIAL')');
      PLOTPA(4,1,10.5,0.28,0,NAME);
      PLOTPA(4,-2,10,3,0.21,0,'('[MV]')');
      'FOR' N:=MAXP 'STEP' -1 'UNTIL' MINP 'DO'
      'BEGIN' PLOTPA(5,-1,(N-MINP)×FAKTOR,0.21,0,N×10,4,0);
              PLOTPA(4, 0  ,(N-MINP)×FAKTOR,0.2,90,14);
      'END';
      PLOTPA(1,12,0,2);
      PLOTPA(4,12,2, 0,14,0.28,0,'('C')');
      PLOTPA(4,12,2,-0,42,0,28,0,'('SQRT(C)')');
      'FOR' N:=WERTSA 'STEP' -1 'UNTIL' 1 'DO'
      'BEGIN' PLOTPA(5,X[N]×30 ,-0,4,0,21,270,X[N],5,3);
              PLOTPA(4,X[N]×30 ,0,0,2,0,14);
              PLOTPA(5,X[N]×30 ,0,2,0,21,90,X[N]×X[N],6,4);
      'END';
      'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
                PLOTPA(4,X[N]×30,(Y[N]/10-MINP)     ×FAKTOR,0,2,0,12);
      PLOTPA(1,0,(E0G/10-MINP)    ×FAKTOR,3);
      PLOTPA(1,0,(E0G/10-MINP)    ×FAKTOR,2);
      'FOR' ZX:=0 'STEP' 0,01 'UNTIL' 11 'DO'
                PLOTPA(1,ZX,((E0G+MP×ZX/30)/10-MINP)×FAKTOR,1);
      PLOTPA(5,-2,(E0G/10-MINP)×FAKTOR,0,21,0,E0G,7,2);



      ZEICH3;
      FAKTOR:=FAKTOR×2;
      PLOTPA(1,0,20,-3);
      PLOTPA(1,0,20,2);
      PLOTPA(4,1,21,3,0.35,0,'('STANDARDPOTENTIAL')');
      PLOTPA(4,1,20,3,0,28,0,NAME);
      PLOTPA(4,-2,20,3,0,21,0,'('[MV]')');
      'FOR' N:=MAXP 'STEP' -1 'UNTIL' MINP 'DO'
      'BEGIN' PLOTPA(5,-1,(N-MINP)×FAKTOR,0.21,0,N×10,4,0);
              PLOTPA(4,0,(N-MINP)×FAKTOR,0.2,90,14);
      'END';
      PLOTPA(1,12,0,2);
      PLOTPA(4,12,2,0,14,0,28,0,'('C')');
      PLOTPA(4,12,2,-0,42,0.28,0,'('SQRT(C)')');
      'FOR' N:=WERTSA 'STEP' -1 'UNTIL' 1 'DO'
      'BEGIN' PLOTPA(5,X[N]×30 ,-0,4,0.21,270,X[N],5,3);
              PLOTPA(4,X[N]×30 ,0,0,2,0,14);
              PLOTPA(5,X[N]×30 ,0,2,0.21,90,X[N]×X[N],6,4);
      'END';
      'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
                PLOTPA(4,X[N]×30,(Y[N]/10-MINP)×FAKTOR,0,2,0,12);
      PLOTPA(1,0,(P0/10-MINP)×FAKTOR,3);
      PLOTPA(1,0,(P0/10-MINP)×FAKTOR,2);
```

```
66  0762A BINDER      1433 KW-PLOT     ZRA MARBURG  05.12.72       8

    'FOR' ZX:=0 'STEP' 0,01 'UNTIL' 11 'DO'
          'BEGIN'
          SC:=ZX/30;
          Y1:=P0+P1×SC+P2×SC×SC+P3×SC×SC×SC;
          PLOTPA(1,ZX,(Y1/10-MINP)×FAKTOR,1);
          'END';
    PLOTPA(5,-2,(P0/10-MINP)×FAKTOR,0.21,0,P0,7,2);



    RECH4;
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
    'BEGIN'
            Y1:= SA[1,N];
            X[N]:=SQRT(Y1);
            Y[N]:=(E00-SA[2,N])/(2×STH)+LOG10(Y1);
    'END';
    AUSGLP(X,Y,WERTSA,3,AR);
    P0:=AR[1,1]; P1:=AR[2,2]; P2:=AR[3,3]; P3:=AR[4,4];



    DRUCK4;
    OUTPUT(1,'('×'('BERECHNUNG DES MITTLEREN AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN'
    '('AUSGLEICHUNG DER WERTE UEBER POLYNOM 3.GRADES')',///,
    '(' C        SQRT(C)    LOGF(M)   LOGF(BER)   ABW')''')');
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
    'BEGIN'
            SC:=X[N];
            SA[2,N]:=Y1:=P0+P1×SC+P2×SC×SC+P3×SC×SC×SC;
            OUTPUT(1,'('/D.5D3B,D.4D3B,(-D.3D4B)')',
                    SA[1,N],SC,Y[N],Y1,Y[N]-Y1);
    'END';
    OUTPUT(1,'('3/
    '(' C         SQRT(C)     F(M)      F(BER)      ABW')''')');
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTSA 'DO'
    'BEGIN'
         SC:=10 'POWER' (-Y[N]);
         Y1:=10 'POWER' (-SA[2,N]);
         OUTPUT(1,'('/D.5D3B,D,4D3B,(-D.3D4B)')',
         SA[1,N],X[N],SC,Y1,SC-Y1);
    'END';
    OUTPUT(1,'('3/'('BERECHNETE AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN')',4,
    '(' C         LOGF(BER)     F(BER)    DERIVE-HUECKEL')''')');
    'FOR' C:=0,001,0,002,0,005,0,01,0,02,0,05,0,1 'DO'
    'BEGIN'
         SC:=CG:=SQRT(C);
         IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
         IS:=10'POWER' IS;
            Y1:=P0+P1×SC+P2×SC×SC+P3×SC×SC×SC;
            OUTPUT(1,'('/D.3D6B,-D.4D5B,(-D.3D4B)')',C,Y1,10'POWER'(-Y
    'END';

    OUTPUT(1,'('3/'('POLYNOMKOEFFIZIENTEN : ')',(/,-D.3D'-ZD')')',P1,P2


    'END' INNENBLOCK;
    PAGE;
    'END' GESAMTPROGRAMM;

 OPERATOR WAS GENERATED,  INTERNAL NAME IS  100     100
OTAL LENGTH (FULL WORDS) 5888    ,  CODE CORRESPONDING TO SOURCE PROGRAM
```

1 7.1.4. BINDER 1433 KW-PLOT ZRA MARBURG 05,12,72 10

BESTIMMUNG DES STANDARDPOTENTIALS EINER MESSKETTE

ISOPROPANOL 40 PROZ.

LINEARE AUSGLEICHUNG DER MESSWERTE

C	SQRT(C)	Y(M)	Y(BER)	ABW
0,10000	0,3162	436,3	434,6	1,7
0,08000	0,2828	436,6	436,5	0,0
0,05000	0,2236	439,0	439,9	-0,9
0,02500	0,1581	442,1	443,6	-1,6
0,01000	0,1000	445,6	446,9	-1,3
0,00500	0,0707	448,2	448,6	-0,4
0,00100	0,0316	451,5	450,8	0,6
0,00050	0,0224	453,2	451,4	1,8

EXTRAPOLIERTER WERT FUER E0: -452,62

AUSGLEICHUNG DER WERTE UEBER POLYNOM 3.GRADES

C	SQRT(C)	Y(M)	Y(BER)	ABW
0,10000	0,3162	436,3	436,5	-0,2
0,08000	0,2828	436,6	436,7	-0,1
0,05000	0,2236	439,0	438,4	0,6
0,02500	0,1581	442,1	442,0	0,1
0,01000	0,1000	445,6	446,1	-0,5
0,00500	0,0707	448,2	448,4	-0,3
0,00100	0,0316	451,5	451,7	-0,3
0,00050	0,0224	453,2	452,5	0,6

EXTRAPOLIERTER WERT FUER E0: -454,49

BESTIMMUNG DES IONENPRODUKTES DES LOESUNGSMITTELS
LINEARE AUSGLEICHUNG DER MESSWERTE

C	Y(M)	Y(BER)	ABW
0,10081	14,731	14,749	-0,018
0,05040	14,763	14,753	0,01M
0,02520	14,785	14,755	0,030
0,01008	14,799	14,756	0,043
0,00504	14,797	14,756	0,041
0,00101	14,748	14,757	-0,009
0,00050	14,660	14,757	-0,097

EXTRAPOLIERTER WERT FUER KW 1,751*-15
EXTRAPOLIERTER WERT FUER PKW 14,757

166 8762A BINDER 1433 KW-PLOT ZRA MARBURG 05.12.72 11

BERECHNUNG DES MITTLEREN AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN

AUSGLEICHUNG DER WERTE UEBER POLYNOM 3.GRADES

C	SQRT(C)	LOGF(M)	LOGF(BER)	ABW
0,10000	0,3162	0,154	0,152	0,001
0,08000	0,2828	0,151	0,150	0,001
0,05000	0,2236	0,131	0,136	-0,005
0,02500	0,1581	0,105	0,106	-0,001
0,01000	0,1000	0,075	0,071	0,004
0,00500	0,0707	0,054	0,051	0,002
0,00100	0,0316	0,026	0,023	0,002
0,00050	0,0224	0,011	0,016	-0,005

C	SQRT(C)	F(M)	F(BER)	ABW
0,10000	0,3162	0,702	0,704	-0,002
0,08000	0,2828	0,706	0,708	-0,002
0,05000	0,2236	0,749	0,742	0,008
0,02500	0,1581	0,785	0,784	0,001
0,01000	0,1000	0,842	0,849	-0,008
0,00500	0,0707	0,884	0,889	-0,005
0,00100	0,0316	0,943	0,948	-0,005
0,00050	0,0224	0,975	0,963	0,012

BERECHNETE AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN

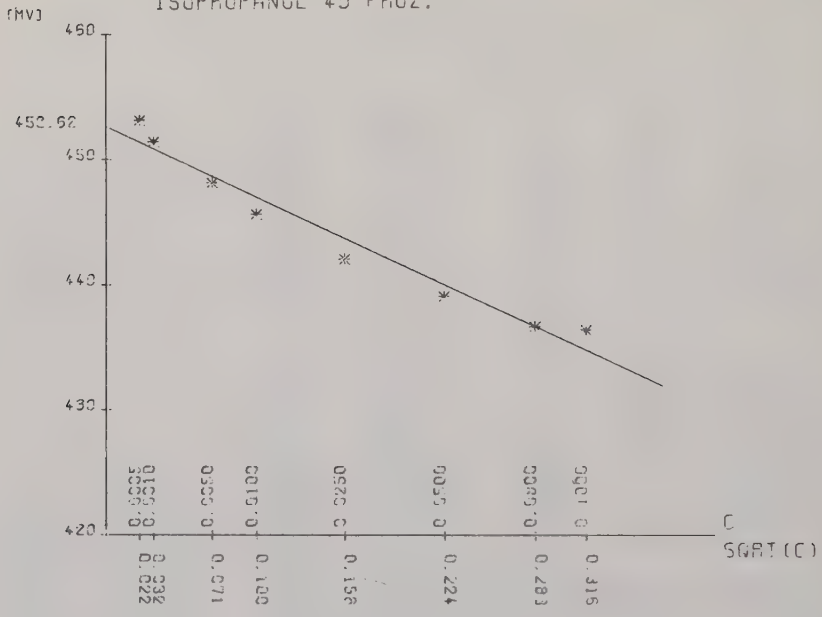
C	LOGF(BER)	F(BER)	DEBYE-HUECKEL
0,001	0,0232	0,948	0,959
0,002	0,0327	0,928	0,943
0,005	0,0511	0,889	0,915
0,010	0,0709	0,849	0,886
0,020	0,0965	0,801	0,849
0,050	0,1356	0,732	0,798
0,100	0,1522	0,704	0,738

POLYNOMKOEFFIZIENTEN :

7,375E -1
-4,784E -2
-2,410E 0

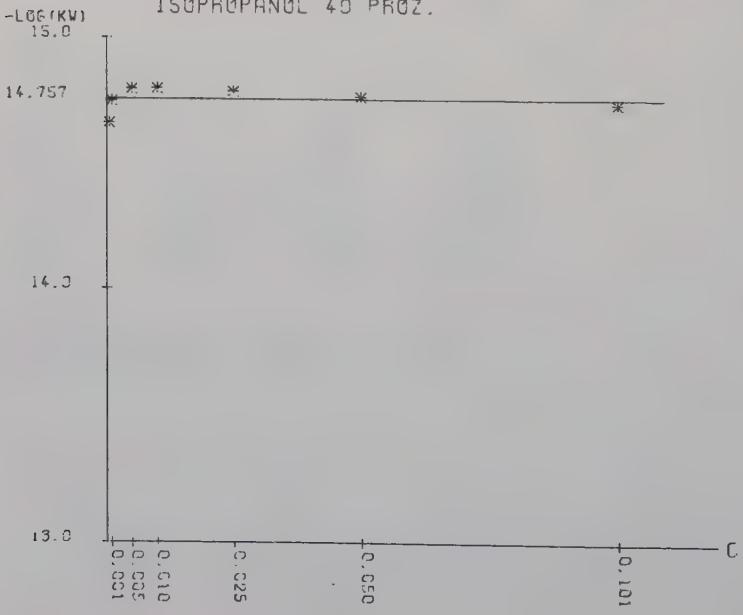
STANDARDPOTENTIAL

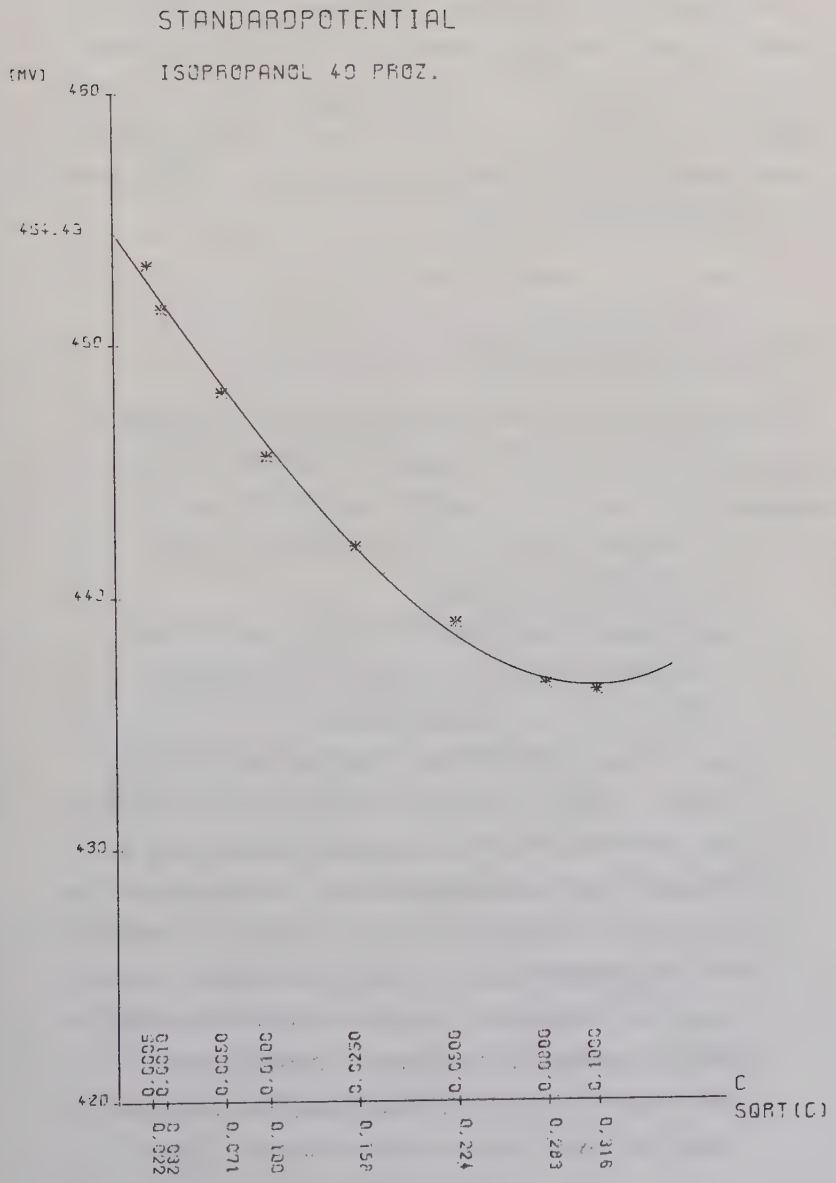
ISOPROPANOL 40 PROZ.



IONENPRODUKT

ISOPROPANOL 40 PROZ.




STANDARDPOTENTIAL
ISOPROPANOL 40 PROZ.
[MV]
460
454.43
450
440
430
420
0.0005
0.0010
0.0050
0.0100
0.0250
0.0500
0.1000
0.1500
C
SQRT(C)
0.022
0.032
0.071
0.100
0.158
0.224
0.283
0.316

7.2. Programm KS-BER6

Das Programm KS-BERechnung 6 berechnet nach den in Abschnitt 3. geführten Ableitungen die pK^a-Werte von schwachen Säuren bzw. Basen. Die Zahl 6 unterscheidet das Programm von fünf Vorstufen, aus denen das Programm im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, die jedoch hier nicht mehr im einzelnen angeführt werden.

7.2.1. Programmbeschreibung

Auf den allgemeinen Vereinbarungsteil des Programms folgen zunächst verschiedene Prozeduren, die während des Programmablaufs - zum Teil mehrmals - aufgerufen werden.

1) Die Prozedur LOKA, für die Ausgabe der Endergebnisse auf Lochkarten.
2) Die Prozedur UEBERSCHRIFT für den Ausdruck des Tabellenkopfes und die Ausgabe der allgemeinen Parameter auf dem Schnelldrucker.
3) Die Prozedur KSBERECHNUNG, die den Kern des Programms bildet, berechnet die Dissoziationskonstante. Sie wird durch die Marken SAEURE, AMMON, BASE und ACETAT in vier Blöcke unterteilt. Der Rechenablauf ist in allen vier Blöcken prinzipiell gleich, er unterscheidet sich lediglich durch die Berechnung und Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten bei ungeladenen und geladenen schwachen Säuren bzw. Basen. Durch die Vereinbarung der TYP-Variablen für jede einzelne Titrationskurve (siehe

Dateneingabe) wird der entsprechende Prozedurteil angesprochen. Die Prozedur unterscheidet mit der Variablen ELTYP die beiden Meßkettensysteme. Bei Verwendung der kombinierten Glaselektrode werden die pH(M) - in pH(S)-Werte umgerechnet. Für die Meßkette ohne Überführung werden die anfallenden Potentialwerte zunächst näherungsweise ohne Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten, wie in Abschnitt 4.3. beschrieben, in a_{H_3O}-Werte (AH) umgerechnet. Dann wird in erster Näherung K_s^c (KSC) und unter Einrechnung dieses Wertes der mittlere Aktivitätskoeffizient der geladenen Teilchen bestimmt. Unter Einrechnung dieses Aktivitätskoeffizienten (F) folgt eine weitere Berechnung des K_s^c-Wertes. In einer Schleife wird dann abwechselnd iterativ zuerst der mittlere Aktivitätskoeffizient (F) und daraus der K_s-Wert (KS1) berechnet. Der Rechner bricht ab, wenn sich zwei nacheinander berechnete K_s-Werte um weniger als 0.1 ‰ unterscheiden.

Der Programmablauf beginnt im Block RECH1 mit dem Einlesen der allgemeinen Daten und der Berechnung der DEBYE-HÜCKEL Parameter. Im Block RECH2 werden die für die Einzelkurven festgelegten Daten eingelesen und der Endpunkt der Titrationskurve berechnet. Es folgt der Aufruf der Prozedur UEBERSCHRIFT. In das zweidimensionale Feld DAT werden dann die Meßwerte über eine Laufanweisung einge-

lesen, so daß in der ersten Spalte die Meßwerte und in der zweiten Spalte die dazugehörigen Reagenzvolumina abgespeichert werden. Dabei werden alle Werte hinter dem Äquivalenzpunkt nicht berücksichtigt. Durch den Aufruf der Prozedur KSBERECHNUNG erfolgt die Berechnung der Dissoziationskonstanten für jeden Einzelpunkt. Auch diese Ergebnisse, die später ausgedruckt werden, werden im Feld DAT abgespeichert. Das Feld DAT ist jetzt folgendermaßen belegt:

Spalte 1 :	Reagensvolumen VR	DAT[N,1]
Spalte 2 :	Meßwert (pH(M) bzw. mV-Werte)	DAT[N,2]
Spalte 3 :	pH(S)	DAT[N,3]
Spalte 4 :	K^a-Werte	DAT[N,4]
Spalte 5 :	pK^a-Werte	DAT[N,5]

Aus den berechneten Konstanten wird der Mittelwert gebildet. Um ihn nicht durch einzelne herausfallende und nicht relevante Ergebnisse zu verfälschen, wird nach der Marke VERBESSERUNG jeder Einzelwert mit dem zunächst gebildeten Mittelwert verglichen. Von 80 % der Gesamtwerte der berechneten Konstanten, die am wenigsten vom Mittelwert abweichen, werden nun erneut die Mittelwerte und die Standardabweichung berechnet. Diese Werte werden dann in der ersten Tabelle ausgedruckt, wobei die zur Bildung des Mittelwertes und der Standardabweichung benutzten Daten mit einem Sternchen gekennzeichnet werden. Dies geschieht nach der Marke DRUCK1, wo das fünfspaltige Datenfeld zeilenweise ausgedruckt wird.

Wird die nach DRUCK1 liegende Marke NDR1 unter Umgehung des Tabellenausdrucks direkt angesteuert, so werden nur der Mittelwert und die Standardabweichung der für die betreffende Substanz berechneten Konstanten, sowie bei den Testsubstanzen der "theoretische pK^a-Wert" [38] und die Abweichung des berechneten Wertes von diesem Wert ausgedruckt. Hier kann zusätzlich durch den Aufruf der Prozedur LOKA eine Lochkartenausgabe dieser Ergebnisse erfolgen.

In dem folgenden Optimierungsblock, der die bereits im Programm KW-PLOT beschriebene Prozedur GERAUS enthält, werden die zur Berechnung der relativen Standardabweichung herangezogenen Werte umgespeichert. Die pK_a-Werte stehen jetzt in dem Feld AYY, die Meßwerte im Feld EYY und die dazugehörigen Reagensvolumina im Feld AX. Die Prozedur GERAUS, die als formale Parameter die Datenfelder AX, AY und die Konstante N aufführt, bekommt jetzt bei ihrem Aufruf die aktuellen Parameter AX, AYY und die Anzahl ANZR der eingespeicherten Meßwerte zugewiesen. Sie erstellt die Funktion $pK^a(V_R)$ als Gleichung ersten Grades (nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Die Optimierung der Anfangskonzentration wird dann, wie in Abschnitt 4.4. beschrieben, durchgeführt. Mit der korrigierten Anfangskonzentration wird der Titrationsendpunkt bestimmt und erneut die Prozedur KSBERECHNUNG aufgerufen, die die Auswertung für die Einzelpunkte vornimmt. Der Optimierungsblock wird nicht ausgeführt, wenn die relative Standardabweichung der aus den einzelnen Punkten einer Titrationskurve berechneten pK^a-Werte kleiner als 0.003 ist. Die nach Optimierung der Anfangskonzentration

berechneten Werte werden in einer zweiten Tabelle ausgedruckt. Müssen im Optimierungsblock alle Iterationen in einer Richtung durchgeführt werden, so folgt der Ausdruck: C_0-Bestimmung über Optimierung nicht eindeutig. In diesem Falle war der Anfangsfehler von C_0 größer als 20 %.

7.2.2. Dateneingabe

Die Daten werden in folgender Reihenfolge eingelesen:

I) Allgemeine Daten:

1) DR : Datenausgabemodus, es bedeuten:
   1 : Ausdruck mit Tabellen
   2 : Ausdruck der Ergebnisse ohne Tabellen
   -1 : Ausdruck der Ergebnisse und ihre Ausgabe auf Lochkarten.

2) PKTHEOR : Es werden 13 Zahlen eingelesen.
   1. Zahl: -12; Es folgen die der Literatur entnommenen theoretischen pK^a-Werte der 12 Standardsubstanzen, mit denen später die berechneten Konstanten verglichen werden.

3) DATE : Der Parameter kann die Werte 1 und 2 annehmen.
   DATE = 1 bei Titration in reinem Wasser, es folgen:
   DK : die Dielektrizitätskonstante des Wassers
   TEMP : die Meßtemperatur
   KW : die Eigendissoziation des Wassers

DATE = 2 bei Titration in einem Lösungsmittelgemisch. Es folgen die Variablen
V1, DK1, DI1, MG1,
V2, DK2, DI2, MG2,
alle mit derselben Bedeutung wie im Programm KW-PLOT.
TEMP : die Meßtemperatur
KW : die Eigendissoziation des Lösungsmittelgemisches.

4) ELTYP : es bedeutet:
ELTYP = 1 : kombinierte Glaselektrode, es folgt: PHNULL, STEILHeit;
ELTYP = 2 : Meßkette ohne Überführung, es folgt: E^{o}, das Standardpotential

5) KURVEN : Zahl der einzulesenden Meßkurven.

II) Daten, die vor jeder einzelnen Meßkurve eingelesen werden:

1) NAME : Ein Datenfeld, das für die Kennzeichnung der einzelnen Titrationskurve reserviert ist. Es kann 64 Zeichen aufnehmen.

2) APP : Apparatekennziffer zur Kennzeichnung des Meßsystems mit dem die Daten gewonnen wurden. Es bedeuten:

1 = Knick
2 = Metrohm Potentiograph E 436
3 = automatische Titrationseinheit

3) LM : Chiffre zur Kennzeichnung des Lösungsmittelsystems. Es bedeuten:

0 : Wasser

201-299 : DMSO - Wasser Mischung

301-399 : Isopropanol - Wasser Mischung

Die zweite und dritte Stelle der Kennzahl gibt den jeweils prozentualen Gehalt des organischen Lösungsmittels an.

4) TEST : Chiffre für "Standardsubstanzen". Ist der "theoretische" pK^a-Wert dem Rechner nicht bekannt, wird TEST gleich Null gesetzt.

5) CO : Konzentration der vorgelegten Lösung.

6) VO : ml vorgelegte Lösung der Konzentration VO

7) VA : Anfangsvolumen der Titrationsvorlage

8) VR : ml zugegebene Reagenzlösung am ersten Meßpunkt

9) DVR : Volumenschritte zwischen den eingegebenen Meßdaten

10) CR : Normalität der Reagenzlösung

11) CF : Fremdsalzkonzentration

12) WERTE : Anzahl der einzulesenden Meßwerte

13) TYP : 1 = ungeladene schwache Säure

2 = geladene schwache Säure

3 = ungeladene schwache Base

4 = geladene schwache Base

5 = Hydrochloride

Es folgen die Meßwerte der betreffenden Titrationskurve

DAT : für eine Titrationskurve können maximal 100 Meßwerte eingelesen werden.

```
      7.2.3.          KS-BER6    ZRA MARBURG  19.12.72      2

.GOL DATA OPERATOR TR4   MV5 , DEC 69 , MODE  4


.2
,425  3,411  4,110  4,212  4,455
,756  6,029  7,149  8,399  9,243
,245  9,378

8,3  25  1,01'-14
   -420,91

('K  0008  PK-WERT  ESSIGSAEURE                                          ')'
  100  6
,021707  20  20  0  0,2
,095715  0,005  45  1
1,0  72,9  58,9  48,5  40,0  33,0  26,9  21,1  16,2  11,1  6,5
,9  -3,1  -8,9  -13,2  -19,0  -25,1  -32,2  -41,0  -52,0  -69,8
116,1  -345,0  -369,9  -382,0  -390,0  -396,1  -401,0  -405,3
408,1  -411,0  -414,0  -416,0  -418,0  -420,0  -421,9  -424,1
425,0  -426,0  -427,2  -428,5  -429,9  -430,9  431,8  -432,8
    79  DATA WERE STORED. INTERNAL NAME IS    101     101



.COR TR4 (2)    MV 16,  OCT. 70 , MODE   2

      'BEGIN' 'COMMENT' BERECHNUNG VON DISSOZIATIONSKONSTANTEN
                        IN WASSER AUS DEM BASISGLEICHUNGSSATZ;
      'REAL' 'PROCEDURE' LOG10(X); 'CODE';

      'BEGIN'
      'REAL'  C0,CA,CH,CF,V0,VA,VE,KW,E0,XLM,E,KSC,KS1,KS2,A0,B0,VR,
              PHNULL,STEILH,AH,PKS,DK,
              DVR,ST,AH30,A420,FEHL,S1,S2,S10,S20,FL,KSQ,PKSQ,SABKS,SABPKS;
      'INTEGER' KURVEN,KURV,WM,WERTE,TYP,N,BU,ELTYP,DATE,TEST,DR,APP,LM,
                XMAL,ANZ,M,NFEHL;
      'ARRAY' NAME[1:11],PKTHEOR[0:12];
      'ARRAY' DAT[1:100,1:5]; 'INTEGER' 'ARRAY' SIGN[1:100];


      'PROCEDURE' LOKA;
      'BEGIN'
          OUTPUT(4,'('/,3ZD')',KURV);
          OUTPUT(4,'('/,(-4ZD3B)')',APP,LM,ELTYP,TEST);
          OUTPUT(4,'('/,(-ZD.4D3B)')',PKTHEOR[TEST],PKSQ,
                           SABPKS,PKTHEOR[TEST]-PKSQ);
      'END' PROZEDUR LOCHKARTENAUSGABE;


      'PROCEDURE' UEBERSCHRIFT;
      'BEGIN'
      OUTPUT(1,'('x'('BERECHNUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN EINER SCHWACHEN'
      '('SAEURE BZW BASE AUS POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONSDATEN DURCH')',/,
      '('AUFLOESUNG DES BASISGLEICHUNGSSATZES NACH KS BZW KB')',//,
      '('KENNZEICHEN,  SUBSTANZ    ')''')');
      PRINT (NAME);
      'IF' TYP 'EQUAL' 1 'THEN'
      OUTPUT(1,'('/'('UNGELADENE SCHWACHE SAEURE')''')');
      'IF' TYP 'EQUAL' 2 'THEN'
      OUTPUT(1,'('/'('SCHWACHE SAEURE MIT POSITIVER LADUNG')''')');
      'IF' TYP 'EQUAL' 3 'THEN'
```

```
166  0762A RINDER          KS-BER6    7RA MARBURG  19.12.72      3

      OUTPUT(1,'('/'('UNGELAENE SCHWACHE BASE')')');
      'IF' TYP 'EQUAL' 4 'THEN'
      OUTPUT(1,'('/'('SCHWACHE BASE MIT NEGATIVER LADUNG')')');
      OUTPUT(1,'('3/'('VORGEGEBENE PARAMETER DER TITRATIONSKURVE SIND: '
      '('CB=')',2ZD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
      '('CA=')',2ZD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
      '('CF=')',2ZD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
      '('CR=')',2ZD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
      '('VB=')',2ZD.3D4B,'('ML')',/,
      '('VA=')',2ZD.3D4B,'('ML')',/,
      '('VE=')',2ZD.3D4B,'('ML')',/,
      '('KW=')',2HD.3D'-ZD')',CB,CA,CF,CR,VB,VA,VE,KW);
      'IF' ELTYP 'EQUAL' 1 'THEN'
      OUTPUT(1,'('3/'('MESSUNG MIT KOMBINIERTER GLASELEKTRODE')',/,
      '('PHNULL     =')',ZD.3D/,
      '('STEILHEIT =')',ZD.3D2B,'('MV/PH')')',PHNULL,STEILH);
      'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
      OUTPUT(1,'('3/'('MESSUNG MIT MESSKETTE OHNE UEBERFUEHRUNG GLAS/AG-
      '('EG,AGCL  = ')', -2ZD.2DB,'('MV')')',EG);
      'END' PROZEDUR UEBERSCHRIFT;


      'PROCEDURE' KSBERECHNUNG;
      'BEGIN'
      'REAL' V,CT,CR,CG,IS,F,F2,AH2,KSC;
      V:=VA+VB; CT:=CB×VB/V; CR:=CR×VB/V;
      'IF' ELTYP 'EQUAL' 1 'THEN' AH:=(E-7)×ST/STEILH+PHNULL;
      'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' AH:=-(E+EM)/ST+LOG10(CF);
      'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'AND' TYP 'EQUAL' 5 'THEN'
      AH:=-(E+EG)/ST+LOG10(CF+CR);
      AH:=10'POWER'(-AH); AH2:=AH×AH;

      'IF' TYP 'EQUAL' 1 'THEN'
               'BEGIN'
               KSC:=(CT×AH2+AH×AH2-KW×AH)/((CR-CT)×AH-AH2+KW);
               CG:=SQRT((AH+KW/AH)/2+CT+CF);
               IS:=-AD×CG/(1+BD×CG);
               F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;
               'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' 'BEGIN'
                                           AH:=-(E+EG)/ST+LOG10(CF×F);
                                           AH:=10'POWER'(-AH);
                                           AH2:=AH×AH;
                                           'END';
               KSC:=(CT×AH2×F2+AH×AH2×F-KW×AH×F)
                    /((CB-CT)×AH×F-AH2+KW);

      SAEURE;
               CG:=SQRT((AH/F+KW/(AH×F)+2×CF+CT+KSC×CB/(AH×F+KSC))/2);
               IS:=-AD×CG/(1+BD×CG);
               F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;
               'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
               'BEGIN' AH:=-(E+EG)/ST+LOG10(CF×F);
                       AH:=10'POWER'(-AH);
                       AH2:=AH×AH;
               'END';
               KS1:=(CT×AH2×F2+AH×AH2×F-AH×KW×F)
                    /((CB-CT)×AH×F-AH2+KW);
               'IF' ABS(KS1-KSC) 'LESS' KS1×1.0₩-4 'THEN' 'GOTO' ENDKS
                                 'ELSE' 'BEGIN' KSC:=KS1;
                                        'GOTO' SAEURE;
                                 'END';
               'END' SAEURE;
```

```
0762A BINDER          KS-BER6    ZRA MARBURG  19.12.72

   'IF' TYP 'EQUAL' 2 'OR' TYP 'EQUAL' 5 'THEN'
        'BEGIN'
        KSC:=(CT×AH2+AH2×AH-KW×AH)/((CB-CT)×AH-AH2+KW);
        CG:=SQRT((AH+KW/AH)/2+CR+CF);
        IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
        F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;
        'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' 'BEGIN'
                                    AH:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
                                    'IF' TYP 'EQUAL' 5 'THEN'
                                    AH:=-(E+E0)/ST+LOG10((CF+CB)×F);
                                    AH:=10'POWER' (-AH);
                                    AH2:=AH×AH;
                                    'END';
        KSC:=(CT×AH2+AH×AH2/F-KW×AH/F)
             /((CB-CT)×AH×F-AH2+KW);

   AMMON:
        CG:=SQRT((AH/F+KW/(AH×F)+2×CF+CT+CB+AH×CB/(F×(KW×C+AH/F)))/2);
        IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
        F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;
        'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' 'BEGIN'
                                    AH:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
                                    'IF' TYP 'EQUAL' 5 'THEN'
                                    AH:=-(E+E0)/ST+LOG10((CF+CB)×F);
                                    AH:=10'POWER' (-AH);
                                    AH2:=AH×AH;
                                    'END';
        KS1:=(CT×AH2+AH2×AH/F-KW×AH/F)
             /((CB-CT)×AH×F-AH2+KW);
        'IF' ABS(KS1-KSC) 'LESS' KS1×1.0-5 'THEN' 'GOTO' ENDKS
                          'ELSE' 'BEGIN' KSC:=KS1;
                                         'GOTO' AMMON;
                                 'END';
        'END' AMMONIUM-SALZE;

   'IF' TYP 'EQUAL' 3 'THEN'
        'BEGIN'
        KSC:=(CT×AH×KW+KW×KW-KW×AH2)/((CB-CT)×AH2-KW×AH+AH×AH2);
        CG:=SQRT((AH+KW/AH)/2+CT+CF);
        IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
        F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;
        'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' 'BEGIN'
                                    AH:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
                                    AH:=10'POWER'(-AH);
                                    AH2:=AH×AH;
                                    'END';
        KSC:=(CT×AH×KW×F2+KW×KW×F-KW×AH2×F)
             /((CB-CT)×F×AH2-KW×AH+AH×AH2);

   BASE: CG:=(AH/F+KW/(AH×F)+2×CF+CT+KSC×CB/(KW/(AH×F)+KSC))/2;
        IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
        F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;

        'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
        'BEGIN' AH:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
                AH:=10'POWER'(-AH);
                AH2:=AH×AH;
        'END';

        KS1:=(CT×AH×KW×F2+KW×KW×F-KW×AH2×F)
             /((CB-CT)×F×AH2-KW×AH+AH×AH2);
        'IF' ABS(KS1-KSC) 'LESS' KS1×1.0-5 'THEN' 'GOTO' ENDKS
```

```
                                'ELSE' 'BEGIN' KSC:=KS1;
                                               'GOTO' BASE;
                                       'END';
            'END' BASE;


    'IF' TYP 'EQUAL' 4 'THEN'
            'BEGIN'
            KSC:=(CT×AH×KW+KW×KW-KW×AH2)/((CB-CT)×AH2+KW×AH+AH×AH2);
            CG:=SQRT((AH+KW/AH)/2+CT+CF);
            IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
            F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;
            'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' 'BEGIN'
                                        AH:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
                                        AH:=10'POWER'(-AH);
                                        AH2:=AH×AH;
                                        'END';
            KSC:=(KW×KW+CT×KW×AH×F2-KW×AH2×F2)
                 /(AH2×AH+(CB-CT)×AH2-KW×AH×F2);

    ACETAT: CG:=(AH/F+KW/(AH×F)+2×CF+CE+CT+CB×KW/(AH×F×KSC+KW))/2;
            IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
            F:=10'POWER'IS; F2:=F×F;
            'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
            'BEGIN' AH:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
                    AH:=10'POWER'(-AH);
                    AH2:=AH×AH;
            'END';
            KS1:=(KW×KW+CT×KW×AH×F2-KW×AH2×F2)
                 /(AH2×AH+(CB-CT)×AH2-KW×AH×F2);
            'IF' ABS(KS1-KSC) 'LESS' KS1×1.0E-5 'THEN' 'GOTO' ENDKS
                                'ELSE' 'BEGIN' KSC:=KS1;
                                               'GOTO' ACETAT;
                                       'END';
            'END' ACETAT;

    ENDKS;
    'END' PROZEDUR BERECHNUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN;


    RECH1;
    'BEGIN' 'COMMENT' HAUPTDATENEINGABEBLOCK;
    'REAL' TEMP,DKT;
           READ(DR);
           'FOR' N:=0 'STEP' 1 'UNTIL' 12 'DO'
           READ(PKTHEOR[N]);
           READ(DATE);
           'IF' DATE 'EQUAL' 1 'THEN' READ(DK,TEMP,KW);
           'IF' DATE 'EQUAL' 2 'THEN'
           'BEGIN'

           'REAL' V1,V2,DK1,DK2,DI1,DI2,MG1,MG2,
                  N1,N2,DKT,DVR,MW,VE,X1;
           READ(V1,DK1,DI1,MG1,V2,DK2,DI2,MG2,TEMP,KW,AH20);
           N1:=V1×DI1/MG1;
           N2:=V2×DI2/MG2;
           X1:=N1/(N1+N2);
           DK:=X1×DK1+(1-X1)×DK2;
           'END';
                DKT:=(273+TEMP)×DK;
                A0:=1824600/(DKT×SQRT(DKT));
                B0:=4×50.29/SQRT(DKT);
```

```
              ST:=59.16×(273+TEMP)/298;
              'IF' KW 'GREATER' 1 'THEN' KW:=10'POWER'(-KA);

        READ(ELTYP);
        'IF' ELTYP 'EQUAL' 1 'THEN' READ(PHNULL,STEILH);
        'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' READ(E0);

        READ(KURVEN);
'END' HAUPTDATENEINGABE;


RECH2:
'BEGIN' 'COMMENT' DATENEINGABE UND AUSWERTUNG EINZELKURVE;
'FOR' KURV:=1 'STEP' 1 'UNTIL' KURVEN 'DO'
'BEGIN' READ (NAME,APP,LM,TEST);
        READ(C0,V0,VA,VR,DVR,CR,CF,WERTE,TYP);
        VE:=C0×V0/CR;
        CA:=C0×V0/VA;
        UEBERSCHRIFT;

        'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTE 'DO'
        'BEGIN' READ(DAT[N,1]);
                DAT[N,2]:=VR;
                VR:=VR+DVR;
                'IF' VR 'GREATER' VE 'THEN' 'GOTO' HINTAEQ;
        'END';
        N:=N-1;
        HINTAEQ:
        ANZ:=N;
        'FOR' N:=N+1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTE 'DO' READ(DAT[N,1]);


AUSWERTUNG:
S1:=S2:=S1Q:=S2Q:=0;
'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' ANZ 'DO'
'BEGIN' E:=DAT[N,1];
        VR:=DAT[N,2];
        KSBERECHNUNG;
        DAT[N,3]:=-LOG10(AH);
        DAT[N,4]:=KS1; PKS:=DAT[N,5]:=-LOG10(KS1);
        SIGN[N]:=57;
        S1:=S1+KS1; S1Q:=S1Q+KS1×KS1;
        S2:=S2+PKS; S2Q:=S2Q+PKS×PKS;
'END' AUSWERTUNG EINZELPUNKT;
KSQ:=S1/ANZ; PKSQ:=S2/ANZ;


VERBESSERUNG:
XMAL:=ANZ/5;
'FOR' M:=1 'STEP' 1 'UNTIL' XMAL 'DO'
'BEGIN' FEHL:=0;
        'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' ANZ 'DO'
         'BEGIN' 'IF' SIGN[N] 'EQUAL' 42 'THEN' 'GOTO' WEITE;
                FL:=ABS(PKSQ-DAT[N,5]);
                'IF' FL 'GREATER' FEHL 'THEN' 'BEGIN'
                                                    NFEHL:=N;
                                                    FEHL:=FL;
                                               'END';

                WEITE:
        'END';
        SIGN[NFEHL]:=42;
        KS1:=DAT[NFEHL,4]; PKS:=DAT[NFEHL,5];
```

```
166  0762A BINDER          KS-RER6    ZRA MARBURG  19.12.72      7

            S1:=S1+KS1; S10:=S10+KS1*KS1;
            S2:=S2+PKS; S20:=S20+PKS*PKS;
            PKSQ:=S2/(ANZ-M); KSQ:=S1/(ANZ-M);
        'END';

        SABKS:=SQRT(ABS((S10-S1*S1/(ANZ-XMAL))/(ANZ-XMAL-1)));
        SABPKS:=SQRT(ABS ((S20-S2*S2/(ANZ-XMAL))/(ANZ-XMAL-1)));


        DRUCK1:
        'IF' DR 'LESS' 1 'THEN' 'GOTO' NOR1;
        OUTPUT(1,'('3/
        '(' VR       MESSWERT     PH(S)          KA          PKA  ')''1')';
        'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' ANZ 'DO'
        'BEGIN' OUTPUT(1,'(/ZD.2D4B,-2ZD.3D3B,ZD.3D4B,D.3D'-ZD3B,ZD.3D2B')',
                DAT[N,2],DAT[N,1],DAT[N,3],DAT[N,4],DAT[N,5]);
                M:=SIGN[N];
                OUT(M);
        'END';

        NOR1:
        OUTPUT(1,'('//'('MITTELWERT')',2MBD.3D'-ZD3B,ZD.3D2B/,
                        '('STANDARDABW.')'18B,D.3D     7B,ZD.3D2B')',
                        KSQ,PKSQ,SABKS/KSQ,SABPKS);
        'IF' TEST 'GREATER' 0 'THEN'
        OUTPUT(1,'('/'('THEOR.PKA-WERT')',16BD.3D'-ZD3B,ZD,3D2B/;
                        '('ABWEICHUNG      ')',27B,-D.3D2B')',1B'POWER'(-PKTHEOR[
                                PKTHEOR[TEST],PKSQ-PKTHEOR[TEST]));
        'IF' DR 'LESS' 0 'THEN' LOKA;
        'IF' SABPKS 'LESS' 0,003 'THEN' 'BEGIN' 'IF' DR 'LESS' 0 'THEN' LOKA;
                                                'GOTO' NONOPT;
                                        'END';
        'IF' PKSQ 'LESS' 2,5 'THEN' 'BEGIN' 'IF' DR 'LESS' 0 'THEN' LOKA;
                                            'GOTO' NONOPT;
                                    'END';


        'BEGIN' 'COMMENT' OPTINIERUNGSBLOCK;
        'REAL' AGER,BGER,CX,DCX ;
        'INTEGER' Z, ANZR,OPTKEN;
        'ARRAY' AX,AY,AYY,PY[1:ANZ-XMAL];


        'PROCEDURE' GERADS(AX,AY,N);

        'VALUE' N;
        'INTEGER' N;  'ARRAY' AX,AY;
        'BEGIN'
        'COMMENT' PROZEDUR ZUR AUSGLEICHUNG VON MESSWERTEN
                  DURCH EINE GERADE
                  DIE X- BZW Y-WERTE MUESSEN SICH BEI AUFRUF DER PROZEDUR
                  IN DEN DATENFELDERN AX BZW AY BEFINDEN
                  N IST DIE ZAHL DER MESSWERTPAARE;
        'REAL' SX,SX2,SY,SXY,X,Y,NN;
        'INTEGER' M;

        SX:=SX2:=SY:=SXY:=0;
        'FOR' M:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
        'BEGIN'
                X:=AX[M]; Y:=AY[M];
                SX:=SX+X; SY:=SY+Y;
                SX2:=SX2+X*X; SXY:=SXY+X*Y;
```

```
166  0762A BINDER          KS-RER6    ZRA MARBURG  19.12.72      8

     'END' PRODUKTSUMMEN;

     NN:=N*SX2-SX*SX;
     MGER:=(N*SXY-SX*SY)/NN;
     BGER:=(SX2*SY-SX*SXY)/NN;
     'END' PROZEDUR AUSGLEICHUNG DURCH GERADE;


     Z:=1; ANZR:=ANZ-XMAL;
     CX:=C0; C0:=C0-0,1 *C0; VE:=C0*V0/CR;
     'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' ANZ 'DO'
     'BEGIN' 'IF' SIGN[N] 'EQUAL' 42 'THEN' 'GOTO' WEITU;

             AYY[Z]:=DATLN,5];
             EY[Z]:=DATLN,1];
             AX[Z]:=DATLN,2];
             'IF' AX[Z] 'GREATER' VE 'THEN''GOTO' ANZNEU;
             Z:=Z+1;
     WEITU;
     'END' UMSPEICHERN DER ZUM OPTIMIEREN BENUTZTEN WERTE;
     'GOTO' OPTGERADE;

     ANZNEU; ANZR:=Z-1;

     OPTGERADE;
     GERAUS(AX,AYY,ANZR);
     DCX:=0,95 *CX;
     'IF' MGER 'GREATER' 0 'THEN' 'BEGIN' C0:=CX-DCX;
                                          OPTKEN:=-1;
                          'END' 'ELSE' 'BEGIN'
                                          C0:=CX+DCX;
                                          OPTKEN:=+1;
                          'END';

     'FOR' Z:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 8 'DO'
     'BEGIN'
             DCX:=DCX/2;
             'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' ANZR 'DO'
             'BEGIN' E:=EY[N];
                     VR:=AX[N];
                     KSBERECHNUNG;
                     AY[N]:=-LOG10(KS1);
             'END';
             GERAUS(AX,AY,ANZR);


     'IF' MGER 'GREATER' 0 'THEN' 'BEGIN' C0:=C0-DCX;
                                          OPTKEN:=OPTKEN-1;
                          'END' 'ELSE' 'BEGIN'
                                          C0:=C0+DCX;
                                          OPTKEN:=OPTKEN+1;
                          'END';

     'END';


     OPTKS;
     VE:=C0*V0/CR; CA:=C0*V0/VA;
     S1:=S1Q:=S2:=S2Q:=0;
     'IF' DR 'EQUAL' 1 'THEN' UEBERSCHRIFT;
     'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' ANZR 'DO'
     'BEGIN' E:=EY[N];
```

```
            VR:=AX[N];
            KSBERECHNUNG;
            DAT[N,3]:=-LOG10(AH);
            DAT[N,4]:=KS1; PKS:=DAT[N,5]:=-LOG10(KS1);
            SIGN[N]:=57;
            S1:=S1+KS1; S1Q:=S1Q+KS1×KS1;
            S2:=S2+PKS; S2Q:=S2Q+PKS×PKS;
      'END' AUSWERTUNG EINZELPUNKT;
      KSQ:=S1/ANZR; PKSQ:=S2/ANZR;
      SABKS:=SQRT(ABS((S1Q-S1×S1/ANZR)/(ANZR-1)));
      SABPKS:=SQRT(ABS((S2Q-S2×S2/ANZR)/(ANZR-1)));


      DRUCK2 :
      OUTPUT(1,'('//'('NACH OPTIMIERUNG VON CA : ')'')');
      'IF' DR 'LESS' 1 'THEN' 'GOTO' NDR2;
      OUTPUT(1,'('3/
      '('  VR                         PH(S)          KA          PKA   ')'')');
      'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' ANZR 'DO'
      'BEGIN' OUTPUT(1,'('/ZD.2D4B,        11B,ZD.3D4B,D.3D'-ZD3B,ZD.3D2B')
                        AX[N],DAT[N,3],DAT[N,4],DAT[N,5]);
            M:=SIGN[N];
            OUT(M);
      'END';
      NDR2:
      OUTPUT(1,'('//'('MITTELWERT')',20BD.3D'-ZD3B,ZD.3D2B/,
                 '('STANDARDABW.')'18B,D.3D     7B,ZD.3D2B')',
                 KSQ,PKSQ,SABKS/KSQ,SABPKS);


      'IF' TEST 'GREATER' 0 'THEN'
      OUTPUT(1,'('/'('THEOR.PKA-WERT')',16BD.3D'-ZD3B,ZD,3D2B/,
                 '('ABWEICHUNG         ')',27B,-D.3D2B')',10'POWER'(-PKTHEO
                                          PKTHEOR[TEST],PKSQ-PKTHEOR[TEST]
      'IF' DR 'LESS' 0 'THEN' LOKA;
      'IF' ABS(OPTKEN) 'GREATER' 7 'THEN'
               OUTPUT(1,'('2/'('CO-BESTIMMUNG UEBER OPTIMIERUNG ')',
                          '('NICHT EINDEUTIG')'')');


      'END' OPTIMIERUNGSBLOCK;


      NONOPT:
      'END' AUSWERTUNG EINZELKURVE;

      'END' DATENEINGABE EINZELKURVE;


      'END' INNENBLOCK;
      PAGE;
      'END' GESAMTPROGRAMM;

AN OPERATOR WAS GENERATED.  INTERNAL NAME IS  100      100
TOTAL LENGTH (FULL WORDS) 4625    .  CODE CORRESPONDING TO SOURCE PROGRAM :


  T=OBJECT OPERATOR      100       100 .    13617 FULL WORDS OF WORKING STORA
```

7.2.4. KS-BER6 ZRA MARBURG 19.12.72 10

BERECHNUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN EINER SCHWACHEN SAEURE BZW BASE AUS POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONSDATEN DURCH AUFLOESUNG DES BASISGLEICHUNGSSATZES NACH KS BZW KB

KENNZEICHEN, SUBSTANZ
K 0008 PK-WERT ESSIGSAEURE
UNGELADENE SCHWACHE SAEURE

VORGEGEBENE PARAMETER DER TITRATIONSKURVE SIND:
CO= 2.171E-2 MOL/LITER
CA= 2.171E-2 MOL/LITER
CF= 5.000E-3 MOL/LITER
CR= 9.571E-2 MOL/LITER
VO= 20.000 ML
VA= 20.000 ML
VE= 4.536 ML
KW= 1.010E-14

MESSUNG MIT MESSKETTE OHNE UEBERFUEHRUNG GLAS/AG-AGCL
EM,AGCL = -420,91 MV

VR	MESSWERT	PH(S)	KA	PKA	
0,00	91,000	3,241	1,566E-5	4,805	*
0,20	72,900	3,545	1,630E-5	4,788	*
0,40	58,900	3,779	1,628E-5	4,788	*
0,60	48,500	3,953	1,625E-5	4,789	*
0,80	40,000	4,095	1,606E-5	4,794	*
1,00	33,000	4,211	1,599E-5	4,796	*
1,20	26,900	4,313	1,595E-5	4,797	*
1,40	21,100	4,409	1,574E-5	4,803	*
1,60	16,200	4,491	1,585E-5	4,800	*
1,80	11,100	4,575	1,566E-5	4,805	*
2,00	6,500	4,652	1,568E-5	4,805	*
2,20	1,900	4,728	1,564E-5	4,806	*
2,40	-3,100	4,812	1,535E-5	4,814	*
2,60	-8,000	4,893	1,515E-5	4,820	*
2,80	-13,200	4,980	1,486E-5	4,828	*
3,00	-19,000	5,077	1,435E-5	4,843	*
3,20	-25,100	5,179	1,388E-5	4,858	*
3,40	-32,200	5,298	1,315E-5	4,881	*
3,60	-41,000	5,446	1,199E-5	4,921	
3,80	-52,000	5,631	1,049E-5	4,979	
4,00	-69,000	5,918	7,822E-6	5,107	
4,20	-116,100	6,713	2,094E-6	5,679	
4,40	-345,000	10,582	3,886E-10	9,410	
MITTELWERT			1,543E-5	4,812	
STANDARDABW,			0,056	0,025	
THEOR,PKA-WERT			1,754E-5	4,756	
ABWEICHUNG				0,056	

166 8762A BINDER KS-BER6 ZRA MARBURG 19.12.72 11

BERECHNUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN EINER SCHWACHEN
SAEURE BZW BASE AUS POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONSDATEN DURCH
AUFLOESUNG DES BASISGLEICHUNGSSATZES NACH KS BZW KB

KENNZEICHEN, SUBSTANZ
K 0008 PK-WERT ESSIGSAEURE
UNGELADENE SCHWACHE SAEURE

VORGEGEBENE PARAMETER DER TITRATIONSKURVE SIND:
CB= 2.853E-2 MOL/LITER
CA= 2.853E-2 MOL/LITER
CE= 5.000E-3 MOL/LITER
CR= 9.571E-2 MOL/LITER
VO= 20.000 ML
VA= 20.000 ML
VE= 4.290 ML
KW= 1.810E-14

MESSUNG MIT MESSKETTE OHNE UEBERFUEHRUNG GLAS/AG-AGCL
E0,AGCL = -420,91 MV

NACH OPTIMIERUNG VON CA :

VR	PH(S)	KA	PKA	
0.00	3.241	1.659E -5	4.780	*
0.20	3.545	1.729E -5	4.762	*
0.40	3.779	1.731E -5	4.762	*
0.60	3.953	1.733E -5	4.761	*
0.80	4.095	1.719E -5	4.765	*
1.00	4.211	1.719E -5	4.765	*
1.20	4.313	1.722E -5	4.764	*
1.40	4.399	1.708E -5	4.767	*
1.60	4.491	1.730E -5	4.762	*
1.80	4.575	1.721E -5	4.764	*
2.00	4.652	1.736E -5	4.760	*
2.20	4.728	1.748E -5	4.757	*
2.40	4.812	1.735E -5	4.761	*
2.60	4.893	1.736E -5	4.761	*
2.80	4.980	1.731E -5	4.762	*
3.00	5.077	1.708E -5	4.767	*
3.20	5.179	1.700E -5	4.769	*
3.40	5.298	1.678E -5	4.775	*
MITTELWERT		1.719E -5	4.765	
STANDARDABW.		0.013	0.006	
THEOR.PKA-WERT		1.754E -5	4.756	
ABWEICHUNG			0.009	

7.3. Programm KS-LIN

Das Programm KS-LIN berechnet die Dissoziationskonstante schwacher Säuren bzw. Basen über die Linearisierung der Titrationskurve nach der in Kapitel 4.2. geführten Ableitung. Zum Vergleich wird eine Auswertung ohne Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten und ohne Berücksichtigung der Volumenveränderung durchgeführt. Zur Kontrolle wird die Abhängigkeit von z gegen $z \cdot [H_3O^+]$ auf dem Schnelldrucker dargestellt.

7.3.1. Programmbeschreibung

Im ersten Teil des Programms werden die folgenden Prozeduren vereinbart:

1) Die Prozedur GERADE. Sie ist ähnlich aufgebaut wie die bereits bekannte Prozedur GERAUS und legt durch eine Folge von Punkten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die wahrscheinlichste Gerade. Sie enthält gegenüber der Prozedur GERAUS spezielle Erweiterungen. So wird durch eine Abfrage festgestellt, ob die ersten aus der Titrationskurve berechneten Werte in die Berechnung der Geraden sinnvoll einzubeziehen sind oder nicht. Erst nach dieser Überprüfung beginnt die Prozedur mit der Berechnung dieser Geraden. Alle eingerechneten Werte werden beim Tabellenausdruck mit einem Sternchen

(bzw. Kreuz gekennzeichnet). Die Prozedur berechnet außerdem den Korrelationskoeffizienten der ausgleichenden Geraden.

2) Die Prozedur UEBERSCHRIFT hat dieselbe Aufgabe wie im Programm KS-BER6.

3) Die Prozedur LOKA zur Lochkartenausgabe der Ergebnisse.

4) Die Prozedur ABWEICH vergleicht die aus den Meßwerten berechneten Ergebnisse mit der daraus berechneten ausgleichenden Geraden. 20 % der Punkte - es sind die mit dem größten relativen Fehler - werden eliminiert. Für die übrigen Meßpunkte wird durch den Aufruf der Prozedur GERADE erneut die ausgleichende Gerade bestimmt.

Das Programm beginnt mit dem Block RECH0, der dem Block RECH1 des Programms KS-BER6 entspricht. Es werden die allgemeinen Daten eingelesen und die DEBYE-HÜCKEL Parameter bestimmt. Die beiden Programme sind in ihrer Dateneingabe identisch. Im Block RECH1 werden die Daten der einzelnen Titrationskurven eingelesen und die Meßwerte wie im Programm KS-BER6 im zweidimensionalen Feld DAT abgespeichert, das hier in denselben Grenzen festgelegt ist. Es wird dann folgendermaßen belegt:

Spalte 1 :	Reagenzvolumen	DAT[N,1]
Spalte 2 :	Meßwert	DAT[N,2]
Spalte 3 :	pH(S)	DAT[N,3]
Spalte 4 :	c_T	DAT[N,4]
Spalte 5 :	a_{H_3O}	DAT[N,5]

Falls erforderlich, d.h. immer wenn der erste Meßwert bei $V_R = 0$ anfällt, wird das Datenfeld zunächst geordnet und dann die Prozedur UEBERSCHRIFT aufgerufen.

Im Block RECH2 wird ohne Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten zunächst z und unter Berücksichtigung der Volumenveränderung während der Titration z* berechnet. z wird im Feld Y, z* im Feld YY abgespeichert. Nach der Berechnung von $z[H_3O^+]$ und $z^*[H_3O^+]$, die in den Feldern X und XX abgespeichert werden, wird für diese Werte die Prozedur GERADE aufgerufen und über ihre Steigung K^c berechnet. Der unter Einrechnung der Volumenveränderung berechnete Wert wird im Programm mit KZ bezeichnet. Anschließend werden in DRUCK1 die Werte tabellarisch ausgedruckt (siehe Protokollausdruck). Die Tabelle wird mit dem Ausdruck der Ergebnisse abgeschlossen. Dazu gehört auch die als Ordinatenabschnitt bestimmte Anfangskonzentration c_A, sowie der Korrelationskoeffizient, dessen Wert aussagt, ob die gegebenen Punkte sinnvoll durch die berechnete Gerade ausgeglichen werden.

Eine Seite des Protokollausdrucks, wie sie auf dem Schnelldrucker ausgegeben wird, wird durch das zweidimensionale Feld ZEI dargestellt. In dieses Feld werden im Block ZEICH1 über Laufanweisungen die beiden berechneten Kurven eingespeichert. Die Koordinaten der Kurvenpunkte werden aus den Feldern X und Y bzw. XX und YY abgerufen.

Im Block RECH3 wird die Berechnung der Dissoziationskonstanten mit Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten durchgeführt. Die Dissoziationskonstante bekommt zunächst

für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten den Wert von KZ zugewiesen,und der Aktivitätskoeffizient wird in erster Näherung mit eins eingesetzt. Damit wird die Ionenstärke und dann nach DEBYE-HÜCKEL der Aktivitätskoeffizient berechnet, dessen Wert dann bereits besser als der in erster Näherung eingesetzte Wert ist. Mit diesem Wert wird nun erneut die Ionenstärke und der Aktivitätskoeffizient berechnet. Weichen zwei nacheinander berechnete Aktivitätskoeffizienten um weniger als 0.001 voneinander ab, wird die Iteration abgebrochen und mit diesem zuletzt berechneten Wert für den mittleren Aktivitätskoeffizienten die Berechnung der Dissoziationskonstanten im Block RECHKS durchgeführt (vgl. 3.2.1.). Der mittlere Aktivitätskoeffizient wird für ungeladene und geladene schwache Säuren bzw. Basen getrennt berechnet (Marken: SAEURE, AMMON, BASE, ACETAT).

Der hier beschriebene iterative Rechenweg gleicht prinzipiell der im Programm KS-BER6 vorgenommenen Rechenoperation. Dort werden K^a und der Aktivitätskoeffizient zusammen "konzentriert-iterativ" bestimmt, was nach der Ableitung aus dem Basisgleichungssatz möglich ist. Hier wird lediglich der Aktivitätskoeffizient durch iterative Rechnung bestimmt, und die Dissoziationskonstante behält als Näherungswert den bei der ersten Auswertung bestimmten Wert KZ.

Wie im ersten Programmteil beschrieben, wird jetzt auch die zweite Tabelle ausgegeben. Anschließend wird das Schaubild von Kurve 1 und 2, danach das der beiden zuletzt berechneten Kurven auf dem Schnelldrucker ausgegeben.

Die mit Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten ermittelten Werte für z^* und $z^*[H_3O^+]$ werden, um evtl. auftretende Meßfehler auszuschalten, durch Aufruf der Prozedur ABWEICH überprüft und die Werte mit der größten Abweichung von der Geraden (20 % aller Punkte) eliminiert. Für die verbleibenden Punkte wird erneut die ausgleichende Gerade bestimmt. Aus dieser "optimierten Gerade" wird die Dissoziationskonstante bestimmt. Bei den Standardsubstanzen werden die berechneten Ergebnisse mit den "theoretischen K^a-Werten" verglichen.

7.3.2. Dateneingabe

Die Programme KS-BER6 und KS-LIN sind in ihrer Dateneingabe voll kompatibel. Es gilt daher die Dateneingabe 7.2.2.

```
        7.3.3.              KS-LIN      ZRA MARBURG  19.12.72       2

ALGOL DATA OPERATOR TR4   MV5 , DEC 69 , MODE  4

1
-12
1,425  3,411  4,110  4,212  4,455
4,756  6,029  7,149  8,399  9,243
9,245  9,378
2
20  18.3  0,7855  60.10
80  58.54  1,0  18,01
25  14.362  1
2  -455,81
1

'('KI  2004  PK-WERT  AMMONIUMCHLORID                                    ')'
1   320   0
0,0252525  20  20  8,0  0,2
0,10101010  0,005  46  1
20,0  -99,9  -118,9  -130,1  -139,0  -146,0  -152,0  -157,6  -162,3  -167,
-171,5  -176,0  -180,1  -184,2  -188,9  -193,0  -197,8  -202,8  -207,9  -2
-219,2  -226,7  -235,8  -247,1  -264,1  -296,0  -313,0  -327,5  -336,5  -3
-348,9  -353,1  -357,0  -360,4  -363,3  -366,0  -368,2  -370,5  -372,3  -3
-376,0  -377,8  -379,0  -380,5  -382,0  -383,1
     88  DATA WERE STORED. INTERNAL NAME IS    101     101



ALCOR TR4 (2)    MV 16,  OCT. 70 , MODE   2


      'BEGIN' 'COMMENT' KS-BERECHNUNG UEBER LINEARISIERUNG ;
      'REAL' 'PROCEDURE' LOG10(X); 'CODE';
      'BEGIN'
      'REAL' A0,B0,M,B,AH20,C0,V0,VA,VR,CR,CF,PH,E0,ST,AH30,
             VE,CA,E,STEILH,PHNULL,VMAX,DVR,KORR,SREL,
             XXMAX,YYMAX,KS,V,XMAX,YMAX,KZ,BF,DK,KW;
      'INTEGER' WERTE,N,WM,ELTYP,RU,KURVEN,KURVE,TYP,DRUCK,DATE,
                TEST,APP,LM,S;
      'ARRAY' DAT[1:100,1:10],X,Y[1:100],XX,YY[1:100],PKTHEOR[0:12];
      'ARRAY' NAME [1:11];
      'INTEGER' 'ARRAY' SIG,SI[1:100],ZEI[0:119,0:58];



      'PROCEDURE' GERADE(AX,AY,N);
      'VALUE' N; 'INTEGER' N; 'ARRAY' AX,AY;
      'BEGIN'
      'REAL' SX,SY,SXY,SX2,NN,X,Y,SY2;
      'INTEGER' P,Z;
      Z:=0;
      SX:=SY:=SXY:=SX2:=SY2:=0;
      'FOR' P:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 100 'DO'  SIG[P]:=42;
      'FOR' P:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
      'IF' AX[P+1] 'LESS' AX[P] 'THEN' 'GOTO' RECHG;
      RECHG:
      P:=P+2;
      'FOR' P:=P 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
      'BEGIN' X:=AX[P];
              Y:=AY[P];
              SX:=SX+X; SY:=SY+Y;
```

```
5  8762A BINDER          KS-LIN     ZRA MARBURG  19.12.72      3

          SY2:=SY2+Y×Y;
          SXY:=SXY+X×Y; SX2:=SX2+X×X;
          Z:=Z+1;
          SIG[P]:=57;
    'END';

          NN:=Z×SX2-SX×SX;
          M:=(Z×SXY-SX×SY)/NN;
          B:=(SX2×SY-SX×SXY)/NN;
          KORR:=(Z×SXY-SX×SY)/SQRT(NN×(Z×SY2-SY×SY));
    'END' PROZEDUR AUSGLEICHUNG DURCH GERADE ;



    'PROCEDURE' UEBERSCHRIFT;
    'BEGIN'
    OUTPUT(1,'('×'('BERECHNUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN EINER SCHWACHEN')
    '('SAEURE BZW BASE AUS POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONSDATEN DURCH')',/,
    '('LINEARISIERUNG DER MESSWERTE UND ANSCHLIESSENDE AUSGLEICHUNG')',//,
    '('KENNZEICHEN,  SUBSTANZ    ')''')');
    PRINT (NAME);
    'IF' TYP 'EQUAL' 1 'THEN'
    OUTPUT(1,'('/'('UNGELADENE SCHWACHE SAEURE')''')');
    'IF' TYP 'EQUAL' 2 'THEN'
    OUTPUT(1,'('/'('SCHWACHE SAEURE MIT POSITIVER LADUNG')''')');
    'IF' TYP 'EQUAL' 3 'THEN'
    OUTPUT(1,'('/'('UNGELADENE SCHWACHE BASE')''')');
    'IF' TYP 'EQUAL' 4 'THEN'
    OUTPUT(1,'('/'('SCHWACHE BASE MIT NEGATIVER LADUNG')''')');
    OUTPUT(1,'('3/'('VORGEGEBENE PARAMETER DER TITRATIONSKURVE SIND: ')',/,
    '('C0=')',2BD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
    '('CA=')',2BD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
    '('CF=')',2BD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
    '('CR=')',2BD.3D'-DB,'('MOL/LITER')',/,
    '('V0=')',2ZD.3D4B,'('ML')',/,
    '('VA=')',2ZD.3D4B,'('ML')',/,
    '('VE=')',2ZD.3D4B,'('ML')',/,
    '('KW=')',2BD.3D'-ZD')',C0,CA,CF,CR,V0,VA,VE,KW);
    'IF' ELTYP 'EQUAL' 1 'THEN'
    OUTPUT(1,'('3/'('MESSUNG MIT KOMBINIERTER GLASELEKTRODE')',/,
    '('PHNULL     =')',ZD.3D/,
    '('STEILHEIT =')',ZD.3D2B,'('MV/PH')''')',PHNULL,STEILH);
    'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
    OUTPUT(1,'('3/'('MESSUNG MIT MESSKETTE OHNE UEBERFUEHRUNG GLAS/AG-AGCL')
    '('E0,AGCL  = ')', -2ZD.2DB,'('MV')''')',E0);
    'END' PROZEDUR UEBERSCHRIFT;


    'PROCEDURE' LOKA;
    'BEGIN'
        OUTPUT(4,'('/,3ZD')',KURVE);
        OUTPUT(4,'('/,(-4ZD3B)')',APP,LM,ELTYP,TEST);
        OUTPUT(4,'('/,(-ZD.4D3B)')',PKTHEOR[TEST],-LOG10(ABS(KZ)),
                         KORR,PKTHEOR[TEST]+LOG10(ABS(KZ)));
    'END' PROZEDUR LOCHKARTENAUSGABE;

    'PROCEDURE' ABWEICH(X,Y,WM,S);
       'VALUE' WM;'INTEGER' WM;
        'ARRAY' X,Y;
        'INTEGER' 'ARRAY' S;
    'BEGIN'
```

```
        'REAL' FMAX,SFR,YBER,FREL;
        'INTEGER' XMAL,FN,Z;
             XMAL:=WM/5;
             'FOR' Z:=1 'STEP' 1 'UNTIL' XMAL 'DO'
             'BEGIN'
                'IF' Z 'GREATER' 1 'THEN' GERADE(X,Y,WM);
                FMAX:=0; SFR:=0;
                'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
                'BEGIN' YBER:=X[N]*M+B;
                FREL:=(YBER-Y[N])/YBER;
                FREL:=FREL*FREL;
                      'IF' FREL 'GREATER' FMAX 'THEN' 'BEGIN'
                                                        FMAX:=FREL;
                                                        FN:=N;
                                                      'END';
                    SFR:=SFR+FREL;
                'END';
                WM:=WM-1;
                'FOR' N:=FN 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO' 'BEGIN'
                                                       X[N]:=X[N+1];
                                                       Y[N]:=Y[N+1];
                                                       S[N]:=S[N+1];
                                                     'END';
                GERADE(X,Y,WM);
            'END';
        'END' PROZEDUR AUSSCHLUSS DER SCHLECHTESTEN WERTE;

        RECH0;
        'BEGIN' 'COMMENT' HAUPTDATENEINGABEBLOCK;
        'REAL' TEMP,DKT;
               READ(DRUCK);
               'FOR' N:=0 'STEP' 1 'UNTIL' 12 'DO' READ(PKTRECORD[N]);
               READ(DATE);
               'IF' DATE 'EQUAL' 1 'THEN' READ(DK,TEMP,KW);
               'IF' DATE 'EQUAL' 2 'THEN'
               'BEGIN'
               'REAL' V1,V2,DK1,DK2,DI1,DI2,MG1,MG2,
                      N1,N2,DKT,DVR,MW,VF,X1;
               READ(V1,DK1,DI1,MG1,V2,DK2,DI2,MG2,TEMP);
               X1:=V1*DI1/MG1;
               X2:=V2*DI2/MG2;
               X1:=N1/(N1+N2);
               DK:=X1*DK1+(1-X1)*DK2;
               READ(KW,AH20);
               'END';
                    DKT:=(273+TEMP)*DK;
                    AM:=1824600/(DKT*SQRT(DKT));
                    B0:=4*50.29/SQRT(DKT);
                    ST:=59.16*(273+TEMP)/298;
                  'IF' KW 'GREATER' 1 'THEN' KW:=10'POWER'(-KW);


               READ(ELTYP);
               'IF' ELTYP 'EQUAL' 1 'THEN' READ(PHNULL,STEILH);
               'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' READ(E0);

               READ(KURVEN);
        'END' HAUPTDATENEINGABE;


        RECH1;
        'BEGIN' 'COMMENT' DATENEINGABE UND AUSWERTUNG EINZELKURVE;
```

```
0762A BINDER          KS-LIN     ZPA MARBURG  19.12.72      5

  'FOR' KURVE:=1 'STEP' 1 'UNTIL' KURVEN 'DO'
  'BEGIN' READ (NAME,APP,LM,TEST);
          READ(C0,V0,VA,VR,DVR,CR,CF,WERTE,TYP);
          VE:=C0×V0/CR;
          CA:=C0×V0/VA;
          'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTE 'DO'

          'BEGIN' READ(E);
                  DAT[N,1]:=VR;
                  DAT[N,2]:=E;
          'IF' VR 'GREATER' VE 'THEN' 'GOTO' HINTAEQ;
                  DAT[N,4]:=CR×VR/(VA+VR);
                  'IF' ELTYP 'EQUAL' 1 'THEN' AH30:=(E -7)×ST/STEILH+PHNUL
                  'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN' AH30:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF);
                  DAT[N,3]:=10'POWER'(-AH30);
                  DAT[N,5]:=AH30;
                  VR:=VR+DVR;
          'END';
          HINTAEQ:
          VMAX:=VR-DVR;
          WM:=N-1;
          'FOR' N:=N+1 'STEP' 1 'UNTIL' WERTE 'DO' READ(DAT[N,2]);


          'IF' DAT[1,1] 'LESS' DAT[WM,1]/100 'THEN'
          'BEGIN'
                'FOR' N:=2 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
                'BEGIN'
                        DAT[N-1,1]:=DAT[N,1];
                        DAT[N-1,2]:=DAT[N,2];
                        DAT[N-1,3]:=DAT[N,3];
                        DAT[N-1,4]:=DAT[N,4];
                'END';
          WM:=WM-1;
          'END' UMSPEICHERN FALLS VR =0;

  UEBERSCHRIFT;
  RECH 2;
  'BEGIN' 'COMMENT' ERSTE NAEHERUNG OHNE AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN ;
  XMAX:=YMAX:=XXMAX:=YYMAX:=0;
  'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
  'BEGIN' AH30:=DAT[N,3];
          V:=VA+DAT[N,1];
          Y[N]:=AH30+DAT[N,4]-KW /AH30;
          'IF' Y[N] 'GREATER' YMAX 'THEN' YMAX:=Y[N];
          YY[N]:=AH30×V/1000+DAT[N,4]×V/1000-KW /AH30×V/1000;
          'IF' YY[N] 'GREATER' YYMAX 'THEN' YYMAX:=YY[N];
          X[N]:=Y[N]×AH30;
          'IF' X[N] 'GREATER' XMAX 'THEN' XMAX:=X[N];
          XX[N]:=YY[N]×AH30;
          'IF' XX[N] 'GREATER' XXMAX 'THEN' XXMAX:=XX[N];
  'END';
  GERADE(X,Y,WM);
  KS:=-1/M;

  'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
  'BEGIN' SI[N]:=SIG[N];
          'IF' SI[N] 'EQUAL' 57 'THEN' SI[N]:=60;
  'END';
  GERADE (XX,YY,WM);
  KZ:=-1/M;
  'IF' DRUCK 'LESS' 0 'THEN' LOKA;
```

```
DRUCK1:
'IF' ABS(DRUCK) 'EQUAL' 1 'THEN'
'BEGIN'
OUTPUT(1,'('*'('BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN')',/,
'('RECHNUNG OHNE EINBEZIEHUNG DES AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN')',/,
'('AUSDRUCK DER WERTE')',2/,
'('   V:        Z          Z*[H3O]           Z*        Z**[H30]')'')');
'FOR' :=1  'STEP'  1  'UNTIL'  WM  'DO'
'BEGIN'
OUTPUT(1,'('/ZD.2D5B,(-D.3D'-ZD3B)')',
DAT[N,1],Y[N],X[N],YY[N],XX[N]);
BU:=SI[ ]; OUT(BU); OUT(42);
BU:=SIG[N];  OUT(BU);
'END';
'END' AUSDRUCK;
OUTPUT(1,'('3/'('AUSWERTUNG UEBER Z')',/,
'('KS=')',-D.3D'-ZD5B,'('PKS=')',2ZD.3D/')',
KS,-LOG10(ABS(KS)));
OUTPUT(1,'('2/'('AUSWERTUNG UEBER Z*')',/,
'('KS=')',-D.3D'-ZD5B,'('PKS=')',2ZD.3D/,
'('CA=')',-D.3D'-ZD5B,'('VE =')',2ZD.3D/,
'('KORRELATIONSKOEFF.    =')',-ZD.3D,/')',
KZ,-LOG10(ABS(KZ)),B*1000/VA,B*1000/CR,KORR);
'END' NAEHERUNGSRECHNUNG;


ZEICH1:
'IF' ABS(DRUCK) 'GREATER' 0 'THEN'
'BEGIN'
'REAL' FX,FY; 'INTEGER' IX,IY,IZ,IXX;
'FOR' IX:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 119 'DO'
'FOR' IY:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 58 'DO' ZEI[IX,IY]:=42;
'FOR' IX:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 119 'DO' ZEI[IX,0]:=44;
'FOR' IY:=0 'STEP' 1 'UNTIL' 58 'DO' ZEI[0,IY]:=50;
FX:=119/XMAX; FY:=58/YMAX*0.9;
'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
'BEGIN' IX:=X[N]*FX;
        IY:=Y[N]*FY;
        ZEI[IX,IY]:=60;
'END' ;
FX:=119/XXMAX; FY:=58/YYMAX*0.9;
'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
'BEGIN' IX:=XX[N]*FX;
        IY:=YY[N]*FY;
        ZEI[IX,IY]:=57;
'END';
'END' EINSPEICHERN KURVE 1 UND 2;

RECH 3:
'BEGIN' 'COMMENT' EINRECHNUNG DES AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN;
'REAL' JS,LOGF,F,KSC,F1,CG,CT,CR,IS,E;
XMAX:=YMAX:=XXMAX:=YYMAX:=0;
'FOR' N:=1  'STEP'  1  'UNTIL'  WM  'DO'
'BEGIN'
        KSC:=KZ;
        F:=F1:=1;
        CT:=DAT[N,4];AH30:=DAT[N,3];
        E:=DAT[N,2];
        VR:=DAT[N,1]; CB:=C0*V0/(VA+VR);
        'IF' TYP  'EQUAL' 1 'THEN' 'GOTO' SAEURE;
```

```
5  0762A BINDER          KS-LIN     ZRA MARBURG  19.12.72      7

          'IF'   TYP 'EQUAL' 2 'OR' TYP 'EQUAL' 5 'THEN' 'GOTO' AMMON;
          'IF'   TYP 'EQUAL' 3 'THEN' 'GOTO' BASE;
          'IF'   TYP 'EQUAL' 4 'THEN' 'GOTO' ACETAT;

   SAEURE: F1:=F1;
          CG:=SQRT((AH30/F+KW/(AH30×F)+2×CF
              +CT+KSC×CB/(AH30×F+KSC))/2);
          IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
          F1:=10'POWER'IS;
          'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
          'BEGIN'
           AH30:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
           AH30:=10'POWER'(-AH30);
           'END';
          'IF' ABS(F1-F) 'GREATER' 0.001 'THEN' 'GOTO' SAEURE;
          'GOTO' RECHKS;
   AMMON :F:=F1;
          CG:=SQRT((AH30/F+KW/(AH30×F)+2×CF+CT+
              CB+AH30×CB/(F×KSC+AH30))/2);
          IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
          F1:=10'POWER'IS;
          'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
          'BEGIN'
           AH30:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
           'IF' TYP 'EQUAL' 5 'THEN'
           AH30:=-(E+E0)/ST+LOG10((CF+CB)×F);
           AH30:=10'POWER'(-AH30);
           'END';
          'IF' ABS(F1-F) 'GREATER' 0.001 'THEN' 'GOTO' AMMON;
          'GOTO' RECHKS;

   BASE:  F:=F1;
          CG:=(AH30/F+KW/(AH30×F)+2×CF+CT+KSC×CB/(KW/(AH30×F)+KSC))/2;
          IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
          F1:=10'POWER'IS;
          'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
          'BEGIN'
           AH30:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
           AH30:=10'POWER'(-AH30);
           'END';
          'IF' ABS(F1-F) 'GREATER' 0.001 'THEN' 'GOTO' BASE;
          'GOTO' RECHKS;
   ACETAT: CG:=(AH30/F+KW/(AH30×F)+2×CF+CB+CT+CF×KW/(AH30×F×KSC+KW))/2;
          IS:=-A0×CG/(1+B0×CG);
          F1:=10'POWER'IS;
          'IF' ELTYP 'EQUAL' 2 'THEN'
          'BEGIN'
           AH30:=-(E+E0)/ST+LOG10(CF×F);
           AH30:=10'POWER'(-AH30);
           'END';
          'IF' ABS(F1-F) 'GREATER' 0.001 'THEN' 'GOTO' ACETAT;
          'GOTO' RECHKS;

   RECHKS:
          Y[N]:=AH30/F+DAT[N,4]-KW/(AH30×F);
          'IF' Y[N] 'GREATER' YMAX 'THEN' YMAX:=Y[N];
          V:=VA+DAT[N,1];
          YY[N]:=AH30×V/(F×1000)+DAT[N,4]×V/1000-KW×V/(AH30×F×1000);
          'IF' YY[N] 'GREATER' YYMAX 'THEN' YYMAX:=YY[N];
          X[N]:=Y[N]×F×AH30;
          'IF' X[N] 'GREATER' XMAX 'THEN' XMAX:=X[N];
          XX[N]:=YY[N]×F×AH30;
```

```
225  0762A BINDER          KS-LIN      ZRA MARBURG  19.12.72      8

            'IF' XX[N] 'GREATER' XXMAX 'THEN' XXMAX:=XX[N];
        'END';
        GERADE(X,Y,AM);
        KS:=-1/A;
        RF:=B;

        'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' AM 'DO'
        'BEGIN' SI[N]:=SIG[N];
                'IF' SI[N] 'EQUAL' 57 'THEN' SI[N]:=60;
        'END';
        GERADE (XX,YY,AM);
        KZ:=-1/A;
        'IF' DRUCK 'LESS'0 'THEN' LOKA;


        DRUCK2;
        'IF' ABS(DRUCK) 'EQUAL' 1 'THEN'
        'BEGIN'
        OUTPUT(1,'('X'('BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN')',/,
        '('RECHNUNG MIT AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN')',/,
        '('AUSDRUCK DER WERTE')',2/,
        '('   VR          Z          Z*[H30]          Z*        Z**[H60]')')';
        WEITER;
        'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' AM 'DO'
        'BEGIN'
        OUTPUT(1,'('/ZD.2D3R,(-D.3D'-ZD3R)')',
        DAT[N,1],Y[N],X[N],YY[N],XX[N]);
        RU:=SI[N]; OUT(RU); OUT(42);
        RU:=SIG[N]; OUT(RU);
        'END';
        'END' AUSDRUCK;
        OUTPUT(1,'('3/'('AUSWERTUNG UEBER Z(AKO)')',/,
        '('KS=')',-D.3D'-ZD5R,'('PKS=')',2ZD.3D/')',
        KS,-LOG10(ABS(KS)));
        OUTPUT(1,'('2/'('AUSWERTUNG UEBER Z*(AKO)')',/,
        '('KS=')',-D.3D'-ZD5R,'('PKS=')',2ZD.3D/,
        '('Ca=')',-D.3D'-ZD5R,'('VE =')',2ZD.3D/,
        '('KORRELATIONSKOEFF.   =')',-ZD.3D,/')',
        KZ,-LOG10(ABS(KZ)),R*1000/VA,R*1000/CR,KORR);
        'END' EINRECHNUNG AKTIVITAETSKOEFFIZIENT;


        ZEICH2;
        'IF' ABS(DRUCK) 'EQUAL'1 'THEN'
        'BEGIN'
        'REAL' FX,FY; 'INTEGER' IX,IY,IZ,IXX;
        PAGE; PRINT (NAME);
        'FOR' IY:=58 'STEP' -1 'UNTIL' 0 'DO'
        'BEGIN' OUT(39);
                'FOR' IX:=119 'STEP'  -1 'UNTIL' 0 'DO'
                'BEGIN'
                'IF' ZEI[IX,IY] 'NOTEQUAL' 42 'THEN'
                'BEGIN' IXX:=IX;  'GOTO' WEITE;  'END'  'ELSE'  IXX:=0;
                'END';
                WEITE :
                'FOR' IX:=0 'STEP' 1 'UNTIL' IXX 'DO'
                'BEGIN' IZ:=ZEI[IX,IY];
                        OUT(IZ);
                'END' IX;
        'END'IY;
        'FOR' IX:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 119 'DO'
        'FOR' IY:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 58 'DO' ZEI[IX,IY]:=42;
```

```
25  8762A BINDER          KS-LIN      ZRA MARBURG  19.12.72       9

    FX:=119/XMAX; FY:=58/(MAX*0.9;
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
    'BEGIN' IX:=X[N]*FX;
            IY:=Y[N]*FY;
            ZEI[IX,IY]:=60;
    'END' ;
    FX:=119/XXMAX; FY:=58/YYMAX*0.9;
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' WM 'DO'
    'BEGIN' IX:=XX[N]*FX;
            IY:=YY[N]*FY;
            ZEI[IX,IY]:=57;
    'END';


    PAGE; PRINT (NAME);
    WRITE('(' MIT ARTIVITAETSKOEFF.')');
    'FOR' IY:=58 'STEP' -1 'UNTIL' 8 'DO'
    'BEGIN' OUT(39);
            'FOR' IX:=119 'STEP'  -1 'UNTIL' 9 'DO'
            'BEGIN'
            'IF' ZEI[IX,IY] 'NOTEQUAL' 42 'THEN'
            'BEGIN' IXX:=IX;  'GOTO' WEIT ;  'END'  'ELSE'  IXX:=0;
            'END';
            WEIT;
            'FOR' IX:=0 'STEP' 1 'UNTIL' IXX 'DO'
            'BEGIN' IZ:=ZEI[IX,IY];
                    OUT(IZ);
            'END' IX;
    'END'IY;

    'END' AUSPLOTTEN AUF NAM;

    ABWEICH(XX,YY,WM,SIG);
    KZ:=-1/0;
    OUTPUT(1,'('3/'('    NACH OPTIMIERUNG')',/,
    '('KS=')',-D.3D'-ZD5R,'('DKS=')',2ZD.3D/,
    '('CA=')',-D.3D'-ZD5R,'('VF =')',2ZD.3D/,
    '('KORRELATIONSKOEFF.   =')',-ZD.3D,/')',
    KZ,-LOG10(ABS(KZ)),8X10HM/VA,8X16HG/CR,KORR);
    'IF' DRUCK 'LESS'0 'THEN' LOKA;

    GUTLOESLICH;


    'END' DATENEINGABE;


    'END' INNENBLOCK;
    'END' EINZELKURVE;
    PAGE;
    'END' GESAMTPROGRAMM;

 OPERATOR WAS GENERATED.  INTERNAL NAME IS  100     100
OTAL LENGTH (FULL WORDS) 4995   .  CODE CORRESPONDING TO SOURCE PROGRAM 2229
```

7.3.4. KS-LIN ZRA MARBURG 19.12.72 11

BERECHNUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN EINER SCHWACHEN
SAEURE BZW BASE AUS POTENTIOMETRISCHEN TITRATIONSDATEN DURCH
LINEARISIERUNG DER MESSWERTE UND ANSCHLIESSENDE AUSGLEICHUNG

KENNZEICHEN, SUBSTANZ
KI 2004 PK-WERT AMMONIUMCHLORID
UNGELADENE SCHWACHE SAEURE

VORGEGEBENE PARAMETER DER TITRATIONSKURVE SIND:
C0= 2.525E-2 MOL/LITER
CA= 2.525E-2 MOL/LITER
CF= 5.000E-3 MOL/LITER
CR= 1.010E-1 MOL/LITER
V0= 20.000 ML
VA= 20.000 ML
VE= 5.000 ML
KW= 4.345E-15

MESSUNG MIT MESSKETTE OHNE UEBERFUEHRUNG GLAS/AG-AGCL
E0,AGCL = +455,81 MV

225 0762A BINDER KS-LIN ZRA MARBURG 19.12.72 12

BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN
RECHNUNG OHNE EINBEZIEHUNG DES AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN
AUSDRUCK DER WERTE

VR	Z	Z×[H3O]	Z*	Z*×[H3O]	
0.20	1,000₁₀ -3	8.086₁₀-11	2.020₁₀ -5	1.633₁₀-12	
0.40	1,981₁₀ -3	7.644₁₀-11	4.040₁₀ -5	1.559₁₀-12	
0.60	2,942₁₀ -3	7.342₁₀-11	6.060₁₀ -5	1.513₁₀-12	* *
0.80	3,885₁₀ -3	6.857₁₀-11	8.080₁₀ -5	1.426₁₀-12	* *
1.00	4,810₁₀ -3	6.465₁₀-11	1.010₁₀ -4	1.358₁₀-12	* *
1.20	5,717₁₀ -3	6.084₁₀-11	1.212₁₀ -4	1.298₁₀-12	* *
1.40	6,608₁₀ -3	5.655₁₀-11	1.414₁₀ -4	1.210₁₀-12	* *
1.60	7,482₁₀ -3	5.332₁₀-11	1.616₁₀ -4	1.152₁₀-12	* *
1.80	8,340₁₀ -3	4.950₁₀-11	1.818₁₀ -4	1.079₁₀-12	* *
2.00	9,182₁₀ -3	4.575₁₀-11	2.020₁₀ -4	1.005₁₀-12	* *
2.20	1,001₁₀ -2	4.185₁₀-11	2.222₁₀ -4	9.292₁₀-13	* *
2.40	1,082₁₀ -2	3.858₁₀-11	2.424₁₀ -4	8.641₁₀-13	* *
2.60	1,162₁₀ -2	3.531₁₀-11	2.626₁₀ -4	7.980₁₀-13	* *
2.80	1,240₁₀ -2	3.139₁₀-11	2.828₁₀ -4	7.157₁₀-13	* *
3.00	1,317₁₀ -2	2.842₁₀-11	3.030₁₀ -4	6.537₁₀-13	* *
3.20	1,393₁₀ -2	2.493₁₀-11	3.232₁₀ -4	5.785₁₀-13	* *
3.40	1,467₁₀ -2	2.162₁₀-11	3.434₁₀ -4	5.059₁₀-13	* *
3.60	1,540₁₀ -2	1.861₁₀-11	3.636₁₀ -4	4.392₁₀-13	* *
3.80	1,612₁₀ -2	1.591₁₀-11	3.837₁₀ -4	3.787₁₀-13	* *
4.00	1,683₁₀ -2	1.310₁₀-11	4.039₁₀ -4	3.143₁₀-13	* *
4.20	1,752₁₀ -2	1.019₁₀-11	4.241₁₀ -4	2.465₁₀-13	* *
4.40	1,820₁₀ -2	7.425₁₀-12	4.442₁₀ -4	1.812₁₀-13	* *
4.60	1,887₁₀ -2	4.958₁₀-12	4.642₁₀ -4	1.220₁₀-13	* *
4.80	1,952₁₀ -2	2.646₁₀-12	4.841₁₀ -4	6.562₁₀-14	* *

AUSWERTUNG UEBER Z
KS= 4,285₁₀ -9 PKS= 8.368

AUSWERTUNG UEBER Z*
KS= 3,435₁₀ -9 PKS= 8.464
CA= 2,476₁₀ -2 VF = 4.983
KORRELATIONSKOEFF. = -1,000

225 0762A BINDER KS-LIN ZRA MARBURG 19.12.72 13

BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN
RECHNUNG MIT AKTIVITAETSKOEFFIZIENTEN
AUSDRUCK DER WERTE

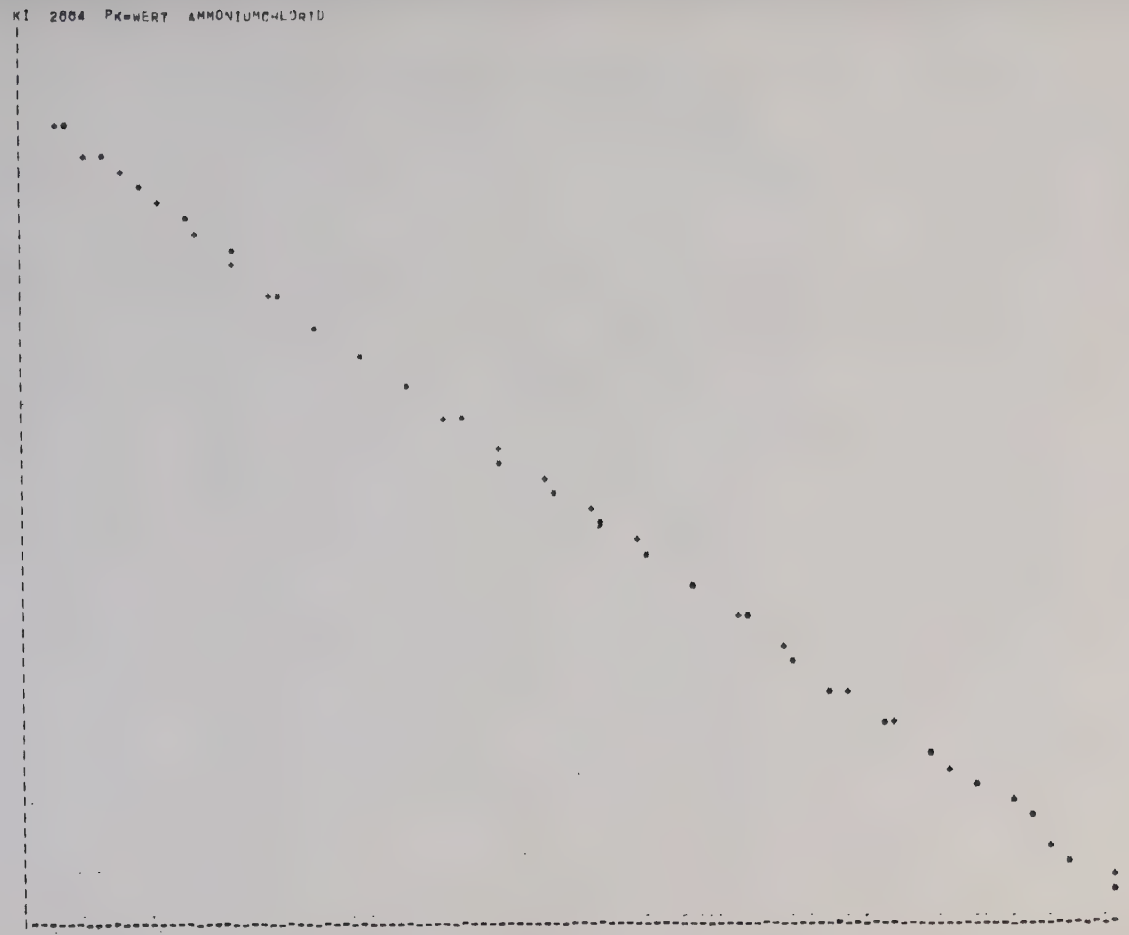
VR	Z	Z*[H3O]	Z*	Z**[H3O]	
0.20	1,000$_{10}$ -3	8,086$_{10}$-11	2,828$_{10}$ -5	1,633$_{10}$-12	* *
0.40	1,981$_{10}$ -3	7,644$_{10}$-11	4,040$_{10}$ -5	1,559$_{10}$-12	
0.60	2,942$_{10}$ -3	7,342$_{10}$-11	6,060$_{10}$ -5	1,513$_{10}$-12	* *
0.80	3,885$_{10}$ -3	6,957$_{10}$-11	8,080$_{10}$ -5	1,426$_{10}$-12	* *
1.00	4,810$_{10}$ -3	6,465$_{10}$-11	1,010$_{10}$ -4	1,358$_{10}$-12	* *
1.20	5,717$_{10}$ -3	6,084$_{10}$-11	1,212$_{10}$ -4	1,298$_{10}$-12	* *
1.40	6,608$_{10}$ -3	5,655$_{10}$-11	1,414$_{10}$ -4	1,210$_{10}$-12	* *
1.60	7,482$_{10}$ -3	5,332$_{10}$-11	1,616$_{10}$ -4	1,152$_{10}$-12	* *
1.80	8,340$_{10}$ -3	4,950$_{10}$-11	1,818$_{10}$ -4	1,079$_{10}$-12	* *
2.00	9,182$_{10}$ -3	4,575$_{10}$-11	2,020$_{10}$ -4	1,006$_{10}$-12	* *
2.20	1,001$_{10}$ -2	4,185$_{10}$-11	2,222$_{10}$ -4	9,292$_{10}$-13	* *
2.40	1,082$_{10}$ -2	3,858$_{10}$-11	2,424$_{10}$ -4	8,641$_{10}$-13	* *
2.60	1,162$_{10}$ -2	3,531$_{10}$-11	2,626$_{10}$ -4	7,985$_{10}$-13	* *
2.80	1,240$_{10}$ -2	3,139$_{10}$-11	2,828$_{10}$ -4	7,157$_{10}$-13	* *
3.00	1,317$_{10}$ -2	2,842$_{10}$-11	3,030$_{10}$ -4	6,537$_{10}$-13	* *
3.20	1,393$_{10}$ -2	2,493$_{10}$-11	3,232$_{10}$ -4	5,785$_{10}$-13	* *
3.40	1,467$_{10}$ -2	2,162$_{10}$-11	3,434$_{10}$ -4	5,059$_{10}$-13	* *
3.60	1,540$_{10}$ -2	1,861$_{10}$-11	3,636$_{10}$ -4	4,392$_{10}$-13	* *
3.80	1,612$_{10}$ -2	1,591$_{10}$-11	3,837$_{10}$ -4	3,787$_{10}$-13	* *
4.00	1,683$_{10}$ -2	1,310$_{10}$-11	4,039$_{10}$ -4	3,143$_{10}$-13	* *
4.20	1,752$_{10}$ -2	1,019$_{10}$-11	4,241$_{10}$ -4	2,465$_{10}$-13	* *
4.40	1,820$_{10}$ -2	7,425$_{10}$-12	4,442$_{10}$ -4	1,812$_{10}$-13	* *
4.60	1,887$_{10}$ -2	4,958$_{10}$-12	4,642$_{10}$ -4	1,228$_{10}$-13	* *
4.80	1,952$_{10}$ -2	2,646$_{10}$-12	4,841$_{10}$ -4	6,562$_{10}$-14	* *

AUSWERTUNG UEBER Z(AKO)
KS= 4,285$_{10}$ -9 PKS= 8,368

AUSWERTUNG UEBER Z*(AKO)
KS= 3,435$_{10}$ -9 PKS= 8,464
CA= 2,476$_{10}$ -2 VF = 4,903
KORRELATIONSKOEFF. = -1,000

225 0762A BINDER KS-LIN ZRA MARBURG 19.12.72 16

NACH OPTIMIERUNG
KS= 3,394$_{10}$ -9 PKS= 8,469
CA= 2,485$_{10}$ -2 VF = 4,919
KORRELATIONSKOEFF. = -1,000


KI 2864 PK=WERT AMMONIUMCHLORID

KI 2504 PK=WERT AMMONIUMCHLORID
MIT AKTIVITAETSKOEFF.

7.4. Programm AZ-2-FLG

Das Programm berechnet die Hydroxoniumionenaktivität in Abhängigkeit von der Reagenzvolumenzugabe bei der Verdrängungstitration von Salzen schwacher Basen, wenn während der Titration Fällungen auftreten.

7.4.1. Programmbeschreibung

Den Kern des Programms bilden die Prozeduren PHBERECHNUNG und PHFAELLUNG. Innerhalb der pH-Berechnungsprozedur wird noch die Prozedur NEWRAPH eingeführt, die nach NEWTON-RAPHSON die Nullstellen des Polynoms berechnet. Die Prozedur PHFAELLUNG wird nur dann ausgerufen, wenn im Verlauf der berechneten Titrationskurve die Konzentration an freigesetzter Base größer wird als deren Löslichkeit und der Eintritt der Fällung noch nicht hinter dem Äquivalenzpunkt liegt. Es wird dann zusätzlich zu pH(S) (aus der Prozedur PHBERECHNUNG) pH(S,Flg) ausgedruckt. Zur Kontrolle wird in der vierten Spalte der ausgedruckten Tabelle der Aktivitätskoeffizient ausgegeben, der sich während der Titration verändert. Die Daten der Titrationskurve können auf Lochkarten ausgegeben werden.

7.4.2. Dateneingabe

I) Allgemeine Daten:

1) KURVEN : Anzahl der gewünschten Titrationskurven.

2) LOKA : Datenausgabemodus

1 : Lochkartenausgabe

II) Daten, die für jede Titrationskurve eingegeben werden müssen:

1) CO, VO, VA, CR, sind Variable mit derselben Bedeutung wie im Programm KS-BER6.

2) KS : die Dissoziationskonstante des Kations.

VRA, DVR : Variable wie unter II, 1

3) LOES : die Löslichkeit der bei der Verdrängungstitration aus dem Kation freigesetzten schwachen Base.

```
      7.4.4.              AZ-2-RLG     ZRA MARBURG  19.12.72       2

ALGOL DATA OPERATOR IR4   MV5 , DEC 69 , MODE  4

1  2
0.1  5  20  0.1  1.0'-6  0.2  0.2  1.0'-2
     10  DATA WERE STORED. INTERNAL NAME IS    101     101



ALCOR IR4 (2)    MV 16,  OCT. 70 , MODE   2


      'BEGIN' 'COMMENT' BERECHNUNG DER TITRATIONSKURVEN VON SALZEN
                        SCHWACHER BASEN , WENN WAEHREND DER TITRATION
                        FAELLUNGEN AUFTRETEN;
      'REAL' 'PROCEDURE' LOG10(X); 'CODE';
      'BEGIN'
      'REAL' C0,V0,VA,VE,CR,CA,CHHYD,VR,CH,COH,CAZ,KW,KS,
             OHM,PHST,LOGF,AK,CRL,LOES,KL,CRH,VHA,DVR;
      'INTEGER' KURV,KURVEN,LOKA,M,N;
      'ARRAY' AR[1:99];



      'PROCEDURE' PHBERECHNUNG(VR)'VALUE'VR;'REAL'VR;
      'BEGIN'
         'REAL' V,KSC,KWC,CR,CT,B,C,D,NE,CG;
         'INTEGER' Z;

         'REAL''PROCEDURE' NEWRAPH (A,B,C,D,N);
         'VALUE' A,B,C,D,N; 'REAL' A,B,C,D,N;
         'BEGIN'  'REAL' E,F,G,H,I,NN;
         'INTEGER' Z;
         Z:=0;
         N1: F:=A×N+B; F:=E×N+C; G:=F×N+D;
              H:=A×N+E; I:=H×N+F;
              NN:=N-G/I;  Z:=Z+1;
              'IF' Z 'GREATER' 20 'THEN''GOTO' N3;
              'IF' ABS(NN-N) 'LESS' 1.0'-5×N 'THEN''GOTO' N3
              'ELSE''BEGIN'
                     N:=NN; 'GOTO' N1;
                    'END';
         N3;
         NEWRAPH:=NN;
         'END' PROZEDUR NEWTON-RAPHSON;

      V:=VA+VR;  KSC:=KS;  KWC:=KW;
      CR:=C0×V0/V;  CT:=CR×VR/V;
      RECH;
      B:=CT+KSC;  C:=KSC×(CT-CR)-KWC;  D:=-KSC×KWC;
      'IF' VR 'NOTGREATER' VE 'THEN''GOTO' R1 'ELSE''GOTO' R2;
      R1;
         NE:=-B/4-C;
         'IF' NE 'LESS' 0 'THEN''GOTO' R2;
         NE:=-B/2+SQRT(NE);
         'IF' NE 'LESS' CHHYD 'THEN' NE:=CHHYD;
         CH:=NEWRAPH(1,B,C,D,NE);
         'GOTO' R3;
      R2;
         NE:=-C/(2×B)+SQRT(C×C/(4×B×B)-D/B);
         CH:=NEWRAPH(1,B,C,D,NE);
      R3;
```

```
      COH:=KWC/CH;  CAZ:=KSC×CR/(CH+KSC);
   CG:=SQRT((CH+COH+CT+CH+CAZ×CH/KS)/2);LOGF:=-0,5×CG/(1+CG);
   AK:=10 'POWER' LOGF;
   PHM:=-LOG10(CH×AK);
      KWC:=KW/(AK×AK);
      'IF' ABS(KW-CH×COH×AK×AK) 'GREATER' 1,0₁₀-5×KW
      'THEN' 'GOTO' RECH;
      CBL:=CAZ;
   'END' PROZEDUR;



   'PROCEDURE' PHFAELLUNG(VR); 'VALUE' VR; 'REAL'VR;
   'BEGIN' 'REAL' CM,CHS,V,KF,CB,CT,CG;
           V:=VA+VR;
           CH:=CM×V0/V; CT:=CR×VR/V; CM:=(CB-CT)/2;
           KF:=KL/(1+KL);
           AK:=1;
           CHS:=KF×CM+SQRT(KF×KF×CM×CM+KF×KW/(AK×AK));

   RECHF1:
           COH:=KW/(CHS×AK×AK);
           CG:=SQRT((CHS+COH+CT+CR+CHS/KL)/2);
           LOGF:=-0,5×CG/(1+CG);
           AK:=10'POWER'LOGF;
           CH:=KF×CM+SQRT(KF×KF×CM×CM+KF×KW/(AK×AK));
           'IF' ABS(CH-CHS) 'LESS' CH×1,0₁₀-6 'THEN' 'GOTO' RECHF2
                                              'ELSE' 'BEGIN'
                                                     CHS:=CM;
                                                     'GOTO' RECHF1;
                                              'END';

   RECHF2:
           'IF' CHS 'LESS' SQRT(KW) 'THEN'
           'BEGIN'
           CHS:=KF×KW/(AK×AK)/(-CM×KF+SQRT(KF×KF×CM×CM
                                          +KF×KW/(AK×AK)));

   RECHF3:
           COH:=KW/(CHS×AK×AK);
           CG:=SQRT((CHS+COH+CT+CR+CHS/KL)/2);
           LOGF:=-0,5×CG/(1+CG);
           AK:=10'POWER' LOGF;
           CH:=KF×KW/(AK×AK)/(-CM×KF+SQRT(KF×KF×CM×CM
                                         +KF×KW/(AK×AK)));
           'IF' ABS(CH-CHS) 'LESS' CH×1,0₁₀-6 'THEN' 'GOTO' RECHF4
                                              'ELSE' 'BEGIN'
                                                     CHS:=CM;
                                                     'GOTO' RECHF3;
                                              'END';
           'END' CH<SQRT KW ;
   RECHF4: PHM:=-LOG10(CH×AK);
   'END' PROZEDUR PH-BERECHNUNG MIT FAELLUNG;

   READ (KURVEN,LOKA);
   'FOR' KURVI:=1 'STEP' 1 'UNTIL' KURVEN 'DO'
   'BEGIN'
           READ(C0,V0,VA,CR,KS,VRA,DVR,LOES);
           KW:=1,01₁₀-14;
           'IF' KS 'GREATER' 0.1 'THEN' KS:=10'POWER'(-KS);
           KL:=KS/LOES;
           VE:=C0×V0/CR;
```

```
 8762A BINDER          AZ-2-FLG     ZRA MARBURG  19.12.72       4

          CHHYD:=SQRT(KS×KW/(C0×V0)×(VE+VA));
    OUTPUT(1,'('×'('GERECHNETE TITRATIONSKURVE DES SALZES ')',
    '('EINER SCHWACHEN BASE')',/,
    '('WAEHREND DER TITRATION TRITT EINE FAELLUNG AUF')',//,
    '('VORGEGEBENE PARAMETER  CA = ')',ZD.3D/,
    '('                       VA = ')',ZD.3D/,
    '('                       CR = ')',ZD.3D/,
    '('                       VE = ')',ZD.3D/,
    '('                       PKS= ')',ZD.3D/,
    '('                       L  = ')',ZD.6D/,
    '('                       PKL= ')',ZD.3D')',
    C0×V0/VA,VA,CR,VE,-LOG10(KS),LOES,-LOG10(KS×LOES));
    OUTPUT(1,'('2/
    '('    VR       PH(S)      PH(S,FLG)     AKT,KOEFF')''')');
    M:=0;
    'FOR' VR:=VRA 'STEP' DVR 'UNTIL' 2×VE 'DO'
    'BEGIN'
          M:=M+1;
          PHBERECHNUNG(VR);
          OUTPUT(1,'('/ZD.3D5B,ZD.3D6B')',VR,PHM);
          'IF' C8L 'GREATER' LOES 'AND' VR 'LESS' VE+0,01×VE 'THEN'
                                   'BEGIN'
                                   PHFAELLUNG(VR);
                                   OUTPUT(1,'('ZD.3D6B,7D.3D')',
                                   PHM,AK);
                                   'END' 'ELSE'
                                   OUTPUT(1,'('12B,ZD,3D')',AK);
          AR[M]:=PHM;
    'END' LAUFANWEISUNG VR;
    'IF' LOKA 'EQUAL' 1 'THEN'
    'BEGIN'
    OUTPUT(4,'('/'('   GER.TITR.KURVE MIT FAELLUNG PK=')',
           ZD.3D2B,'('PKL=')',ZD,3D')',-LOG10(KS),-LOG10(KS×LOES));
    OUTPUT(4,'('/ , D.4D2B,2ZD.3D2B,2ZD.D2B,D.3D3B,D.4D3B,D.3D2B,
             D.3D2B,ZD3B,D,/,')',C0,V0,VA,VRA,DVR,CR,CR-CR,M,M/M);
    'FOR' N:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M 'DO'
    OUTPUT(4,'('-2ZD.3D2B')',AR[N]);
    'END' LOCHKARTENAUSGABE;

    'END' EINZELKURVE;
    'END' INNENBLOCK;
    PAGE;
    'END' GESAMTPROGRAMM;

OPERATOR WAS GENERATED.  INTERNAL NAME IS  100     100
TAL LENGTH (FULL WORDS) 3237    .  CODE CORRESPONDING TO SOURCE PROGRAM  734
```

165 5/62A BINDER AZ-2-FLG ZRA MARBURG 19.12.72 6

GERECHNETE TITRATIONSKURVE DES SALZES EINER SCHWACHEN BASE
WAEHREND DER TITRATION TRITT EINE FAELLUNG AUF

VORGEGEBENE PARAMETER
CA = 0.025
VA = 20.000
CR = 0.100
VE = 5.000
PKS= 6.000
L = 0.010000
PKL= 8.000

VR	PH(S)	PH(S,FLG)	AKT.KOEFF
0.200	4.698		0.855
0.400	5.010		0.856
0.600	5.203		0.856
0.800	5.348		0.857
1.000	5.465		0.857
1.200	5.566		0.858
1.400	5.656		0.858
1.600	5.739		0.859
1.800	5.816		0.859
2.000	5.890		0.860
2.200	5.961		0.861
2.400	6.030	6.000	0.861
2.600	6.100	6.039	0.862
2.800	6.169	6.080	0.862
3.000	6.240	6.125	0.862
3.200	6.314	6.174	0.863
3.400	6.391	6.229	0.863
3.600	6.474	6.290	0.864
3.800	6.564	6.361	0.864
4.000	6.665	6.443	0.865
4.200	6.783	6.544	0.865
4.400	6.928	6.672	0.866
4.600	7.123	6.851	0.866
4.800	7.442	7.156	0.867
5.000	9.148	8.994	0.867
5.200	10.833		0.865
5.400	11.129		0.864
5.600	11.301		0.862
5.800	11.422		0.861
6.000	11.515		0.859
6.200	11.590		0.858
6.400	11.653		0.856
6.600	11.707		0.855
6.800	11.754		0.854
7.000	11.796		0.852
7.200	11.834		0.851
7.400	11.868		0.850
7.600	11.899		0.849
7.800	11.927		0.848
8.000	11.953		0.847
8.200	11.978		0.846
8.400	12.000		0.845
8.600	12.022		0.844
8.800	12.042		0.843
9.000	12.060		0.842
9.200	12.078		0.841
9.400	12.095		0.840
9.600	12.111		0.839
9.800	12.126		0.838

8. Durchführung der Messungen

8.1.1. Standardpotential der Meßkette Glas- Ag/AgCl und Eigendissoziation des Lösungsmittels

Zur Bestimmung des Standardpotentials der Meßkette Glas-Ag/AgCl wurde das Potential dieser Meßkette in verdünnten Salzsäurelösungen bekannter Konzentration (zwischen 0.1 und 0.0005 N, vgl. Protokollausdruck KW-PLOT) gemessen. Um das Ionenprodukt des Lösungsmittels zu bestimmen, wurde das Potential der Meßkette in verdünnten NaOH-Lösungen mit bekannter Hydroxyl- und Chloridionenkonzentration vermessen.

8.1.2. Steilheit und pH-Null der kombinierten Glaselektrode

Die Steilheit und der Potentialnullpunkt der verwendeten kombinierten Glaselektrode wurde mit sechs Eichpuffern im Bereich von pH 1.679 bis pH 10.012 nach NBS-Vorschrift [1, 43] bei 25° C ($\pm$ 0.05° C) bestimmt.

8.1.3. Verwendete Meßelektroden

Als Glaselektrode wurden die INGOLG-Glaselektrode HA 201 NS und die METROHM-Elektrode EA 109 verwendet. Vor ihrer Benutzung wurden die Elektroden 24 Stunden lang im Lösungsmittelgemisch vorgequollen.

Als kombinierte Glaselektrode wurde ausschließlich die Metrohm-Elektrode EA 121 verwendet.

Als Bezugselektroden zur einfachen Glaselektrode wurden Silber/Silberchloridelektroden verwendet. Dazu wurden massive Silberelektroden, die zuvor mit feinem Sandpapier abgeschliffen wurden, eineinhalb Stunden lang mit einem Strom von 1 mA in 2 % Salzsäure anodisch chloriert. Diese Vorbehandlung wurde nach jeweils drei bis fünf Titrationen wiederholt. Verwendet wurde die massive Silberelektrode Metrohm EA 242 bzw. Eigenbau-Elektroden.

8.2. Registrierung der Titrationskurven

Die Titrationskurven wurden mit drei Geräten bzw. Gerätekombinationen aufgenommen:

1) KNICK-Präzisions-pH-Meter pH 34
2) METROHM-Potentiograph E 436
3) PHILIPS-Digital-pH-Meter PW 9408 mit
   KIENZLE Drucker D 44

Die Registriergenauigkeit aller Geräte wurde mit einem KNICK-mV-Präzisionsspannungsgeber überprüft, für die pH-Messung auf 59.16 mV/pH geeicht und der Nullpunkt auf pH_o = 7.000 einjustiert. Für die Potentialmessungen mit der Meßkette ohne Überführung wurde der Meßbereich ebenso zwischen +500 und -500 mV überprüft und die Kompensation abgeglichen.

8.2.1. Titration mit dem KNICK-Präzisions-pH-Meter

Das KNICK-Präzisions-pH-Meter wurde in Verbindung mit dem METROHM-Multi-Dosimat E 415 eingesetzt. Bei Titrationen wurden jeweils 0.2 ml Reagenzlösung durch den Dosimat in die Meßzelle eindosiert und dann abgewartet, bis die Elektroden ein konstantes Potential anzeigten, das dann notiert wurde. Besonders in Lösungsmittelgemischen mit hohem Anteil an organischer Phase hat sich dieses Verfahren bewährt, da sich hier die Elektrodengleichgewichte wesentlich langsamer einstellen als in Wasser. Die Messung erfolgte im empfindlichsten Meßbereich (1 pH/Vollausschlag; Ablesegenauigkeit $\pm$ 0.003 pH-Einheiten).

8.2.2. Titrationen mit dem Potentiographen METROHM E 436

Die Aufnahme der Titrationskurven erfolgte im Meßbereich 1 pH/Vollausschlag (bzw. 100 mV/Vollausschlag) mit Kompensation in Schritten von einer pH-Einheit (bzw. 100 mV) bei langsamster Titriergeschwindigkeit mit automatischer Anpassung an die Potentialänderung.

8.2.3. Titrationen mit der automatischen Titriereinheit

Die Messungen entsprechen im Prinzip den Titrationen mit dem Knick-Präzisions-pH-Meter. Der Gesamtvorgang wird durch den Einsatz eines Zeitgebers und eines Druckers zur Proto-

kollierung der Werte automatisiert. Der Zeitgeber, der speziell für diese Titrationen nach eigenen Angaben vom Zentralen Entwicklungslabor für Elektronik der Philipps-Universität Marburg gebaut wurde, steuert über eine Kurzschlußschaltung Bürette und Drucker. Es wird zuerst die Kolbenbürette (METROHM-Multidosimat) angesteuert, die je 0.1 ml ausdosiert. Nach einer einstellbaren Wartezeit (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 und 128 s) wird der KIENZLE-Drucker D 44 ausgelöst, der die Werte direkt vom PHILIPS-Digital-pH-Meter PW 9408 übernimmt.

8.3. Die Durchführung der Titrationen

Um Pipettierungenauigkeiten möglichst auszuschalten, wurden alle Vorlagen der aufgeführten Titrationsbeispiele mit dem METROHM-Multidosimat E 415 dosiert (festgestellte Dosiergenauigkeit dieses Geräts: besser als 0.1 %). Für jede Titration wurden 20.00 ml einer 0.025 M Lösung vorgelegt. Die Lösungen wurden vor den Titrationen mit doppelt destilliertem Wasser frisch bereitet. Alle titrierten Substanzen wurden wie Urtitersubstanzen behandelt. Alle Titrationen wurden bei 25.00° C in der temperierbaren Meßzelle METROHM EA 876-20 unter Zufuhr von Reinststickstoff durchgeführt. Nach Zugabe von ca. 9 ml Reagenzlösung wurden die Titrationen abgebrochen.

8.4. Reagenzien

Es wurden ausschließlich Lösungsmittel und Substanzen in p.a.-Qualität verwendet. Die karbonatfreie Lauge (0.1N) wurde aus metallischem Natrium über das Alkoholat hergestellt [30] . Dazu wurde das Natrium unter Cyclohexan in blanke Würfel geeigneter Größe geschnitten und rasch in Äthanol überführt. Alle Arbeiten bis zum quantitativen Abdampfen des Äthanols auf dem Wasserbad und dem anschließenden Abkühlen wurden unter Stickstoffbegasung durchgeführt. Die Lauge wurde gegen Oxalsäure als Urtitersubstanz eingestellt und auf ihre Karbonatfreiheit überprüft. Die 0.1N Salzsäure wurde aus Titrisol (Merck) hergestellt und ihre Normalität mit der zuvor gegen Urtiter eingestellten Natronlauge überprüft.

8.5. Gemischte Lösungsmittelsysteme

Es wurden Titrationen in DMSO-Wasser (20-60 %) und in Isopropanol-Wasser-Gemischen (20-80 %) ausgeführt. In der 60 % DMSO-Wasser-Mischung wurde teilweise mit Tetramethylammoniumhydroxid als Base (hergestellt aus 10 % Tetramethylammoniumhydroxidlösung Merck zur Polarographie) gearbeitet.

In der 80 % Isopropanol-Wasser Mischung wurde mit 0.05 N NaOH titriert, da sich homogene Lösungen mit höheren Laugenkonzentrationen nicht mehr herstellen lassen.

9.1. Zusammenfassung

Die hier angeführten acht Tabellen mit den Ergebnissen der Auswertung von potentiometrischen Titrationskurven zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten zeigen repräsentative Ergebnisse aus verschiedenen Meßreihen. Die getroffene Auswahl ist nach verschiedenen Kriterien zusammengestellt.

Tabelle	Elektrodenkombination	Lösungsmittel	Auswertung
1	komb. Glaselektrode	Wasser	KS-BER6
2	Glas-Ag/AgCl	Wasser	KS-BER6
3	Glas-Ag/AgCl	Isopropanol/ Wasser 40 % V/V	KS-BER6
4	Glas-Ag/AgCl	Dimethylsulfoxid/Wasser 20 % V/V	KS-BER6
5	komb. Glaselektrode	Wasser	KS-LIN
6	Glas-Ag/AgCl	Wasser	KS-LIN
7	Glas-Ag/AgCl	Isopropanol/ Wasser 40 % V/V	KS-LIN
8	Glas-Ag/AgCl	Dimethylsulfoxid/Wasser 20 % V/V	KS-LIN

Weitere Ergebnisse sind in gleicher Tabellenform - z.T. aber nach anderen Gesichtspunkten geordnet - im Anhang auf-

geführt. Soweit thermodynamisch exakte Dissoziationskonstanten in der Literatur beschrieben sind [38] , sind diese Werte in den Tabellen mit ausgedruckt, um einen Vergleich der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Verfahren zu ermöglichen. Insgesamt lassen die angeführten Tabellen folgende Schlüsse zu:

1) Die Bestimmung der pK^a-Werte aus potentiometrischen Titrationskurven nach den Programmen KS-BER6 und KS-LIN ist mit einer Genauigkeit von 0.02 pK-Einheiten möglich.
2) Die Abweichung der Ergebnisse nach der Auswertung mit diesen beiden Programmen liegen,wie die Abweichungen der Ergebnisse aus verschiedenen Titrationskurven,untereinander in der gleichen Größenordnung.
3) Auch in gemischten Lösungsmittelsystemen sind nach beiden Verfahren pK-Bestimmungen durchführbar.
4) Die sehr kleinen numerischen Werte für die relative Näherungsstandardabweichung und der sehr dicht bei |1| liegende Wert für den Korrelationskoeffizienten zeigen, daß die Ergebnisse innerhalb einer Titrationskurve geringere Abweichungen zeigen, als die Ergebnisse verschiedener Titrationskurven untereinander. Dies ist durch Fehler bei der experimentellen Durchführung der Titrationen (Pipettierfehler, Einstellung der Geräte usw.) bedingt.

5) In wässeriger Lösung zeigen die Ergebnisse mit den verschiedenen Elektroden bzw. Elektrodenkombinationen keine signifikanten Unterschiede.
6) Bei der Auswertung über das Programm KS-BER6 können - da eine Optimierung der Werte auf die Anfangskonzentration erfolgen kann - auch hygroskopische Substanzen vermessen werden.
7) Bei der Auswertung über das Programm KS-LIN können die pK-Werte solcher Substanzen mit geringerer aber hinreichender Genauigkeit ($\pm$ 0.1 pK-Einheit) bestimmt werden, bei denen wegen der geringen Löslichkeit der bei der Verdrängungstitration freigesetzten Base oder Säure, während der Titration Fällungen auftreten.
8) Ein geringer Karbonatgehalt (ca. 1 % bezogen auf den Titer) ergibt bei der Auswertung über KS-LIN geringere Fehler bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten als bei einer Auswertung über das Programm KS-BER6.

Die optimale Durchführung der Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen Titrationskurven erfolgt mit der automatischen Titriereinheit, die - für diese Arbeit war es leider noch nicht möglich - im on-line Betrieb mit einem Rechner gekoppelt sein sollte. Eine zuverlässige Bestimmung der Dissoziationskonstanten schwacher Säuren bzw. Basen ist dann innerhalb weniger Minuten möglich.

9.2. **Ergebnisse** KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 3

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN WASSER

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.447	0.013	0.036
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.430	0.003	0.019
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.432	0.005	0.021
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.430	0.006	0.019
E 436 KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.209	0.010	-0.003
E 436 KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.223	0.008	0.011
E 436 KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.205	0.005	-0.007
E 436 KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.218	0.003	0.006
E 436 KOMB.GL	EPHEDRIN-BASE	4.455	4.435	0.007	-0.020
E 436 KOMB.GL	EPHEDRIN-BASE	4.455	4.482	0.017	0.027
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.783	0.014	0.027
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.778	0.018	0.022
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.116	0.006	-0.034
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.134	0.003	-0.015
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.152	0.005	0.003
E 436 KOMB.GL	3-NITROPHENOL	8.399	8.429	0.005	0.030
E 436 KOMB.GL	3-NITROPHENOL	8.399	8.396	0.006	-0.003
E 436 KOMB.GL	3-NITROPHENOL	8.399	8.370	0.008	-0.029
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.246	0.013	0.001
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.233	0.006	-0.012
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.248	0.002	0.003
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.409	0.004	0.031
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.402	0.011	0.024
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.411	0.008	0.033
E 436 KOMB.GL	HYDROCHINON		10.079	0.009	
	MITTELWERT			0.008	
	VARIANZ DER ABWEICHUNG				0.022

99 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 6

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN WASSER

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE	3.411	3.372	0.007	-0.039
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.450	0.004	0.039
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE	3.411	3.364	0.007	-0.047
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE	4.212	4.188	0.003	-0.024
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE	4.212	4.184	0.003	-0.027
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE	4.212	4.188	0.004	-0.025
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.765	0.027	0.009
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE	4.756	4.759	0.003	0.003
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE	4.756	4.765	0.006	0.009
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE	4.756	4.724	0.014	-0.032
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.112	0.002	-0.037
AUTOM GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.145	0.007	-0.004
AUTOM GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.122	0.011	-0.027
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.128	0.007	-0.021
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.200	0.007	-0.045
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.211	0.004	-0.034
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.375	0.006	-0.003
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.424	0.003	0.046
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.401	0.003	0.023
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.379	0.009	0.001
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.380	0.002	0.002
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.389	0.003	0.011

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN

MITTELWERT	0.007
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN	0.028

99 0762A RINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 8

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 40 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(V)	SREL	ARM
KNICK					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.357	0.012	
KNICK					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.359	0.013	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.373	0.006	
E 436					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.354	0.003	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.354	0.006	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.423	0.007	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.411	0.006	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.439	0.006	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.447	0.005	
E 436					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.710	0.004	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.729	0.002	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.713	0.005	
E 436					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.962	0.004	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.954	0.006	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.971	0.005	
E 436					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.148	0.009	
KNICK					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.148	0.012	
KNICK					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.143	0.008	
E 436					
GL-AGCL	P-CHORPHENOL		10.516	0.004	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHORPHENOL		10.534	0.002	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHORPHENOL		10.535	0.004	
KNICK					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.764	0.006	
KNICK					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.761	0.006	
E 436					
GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.320	0.009	
KNICK					
GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.325	0.006	
	MITTELWERT			0.006	

99 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 11

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER5
TITRATIONEN IN 20 PROZ. DMSO

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ARM
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		1.929	0.021	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.866	0.004	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.852	0.004	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.629	0.006	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.613	0.005	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.169	0.008	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.172	0.010	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.138	0.004	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.137	0.007	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.325	0.006	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.322	0.005	
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.302	0.006	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.612	0.007	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.583	0.006	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.596	0.005	
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.168	0.008	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.168	0.004	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.063	0.023	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.782	0.002	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.764	0.002	
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.752	0.005	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.337	0.003	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.352	0.003	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.619	0.006	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.622	0.006	
	MITTELWERT			0.007	

101 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 3

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-_IN
TITRATIONEN IN WASSER

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.427	-1.000	0.016
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.474	-1.000	0.063
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.444	-1.000	0.033
E 436 KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.259	-1.000	0.047
E 436 KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.276	-1.000	0.064
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.751	-1.000	-0.005
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.776	-1.000	0.020
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.764	-1.000	0.008
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.123	-1.000	-0.026
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.138	-1.000	-0.011
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.150	-1.000	0.001
E 436 KOMB.GL	3-NITROPHENOL	8.399	8.433	-1.000	0.034
E 436 KOMB.GL	3-NITROPHENOL	8.399	8.395	-1.000	-0.004
E 436 KOMB.GL	3-NITROPHENOL	8.399	8.379	-1.000	-0.020
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.319	-1.000	0.074
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.264	-0.999	0.019
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.309	-0.999	0.065
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.433	-1.000	0.055
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.428	-1.000	0.050
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.417	-1.000	0.039
E 436 KOMB.GL	HEPTAMINOL-HCL		10.547	-1.000	
E 436 KOMB.GL	HEPTAMINOL-HCL		10.557	-1.000	
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.351	-1.000	0.106

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.046

191 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 5

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-IN
TITRATIONEN IN WASSER

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE	3.411	3.381	-1.000	-0.030
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE	3.411	3.364	-1.000	-0.047
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.439	-1.000	0.028
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.432	-1.000	0.021
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.440	-1.000	0.029
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.393	-1.000	-0.018
E 436					
KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.213	-1.000	0.001
E 436					
KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.239	-1.000	0.027
E 436					
KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.215	-1.000	0.003
E 436					
KOMB.GL	BENZOESAEURE	4.212	4.220	-1.000	0.008
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE	4.212	4.150	-1.000	-0.062
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE	4.212	4.157	-1.000	-0.055
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.096	-1.000	-0.053
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.123	-1.000	-0.026
KNICK					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL	8.399	8.326	-1.000	-0.073
KNICK					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL	8.399	8.333	-1.000	-0.066
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.333	-1.000	0.088
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.331	-1.000	0.086
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.383	-1.000	0.005
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.393	-1.000	0.015
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.443	-1.000	0.065
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.430	-1.000	0.052
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.422	-1.000	0.044
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.423	-1.000	0.045

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.048

101 8/62A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 7

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-_IN
TITRATIONEN IN 40 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.356	-0.999	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.353	-0.999	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.360	-1.000	
E 436 GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.351	-1.000	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.341	-1.000	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.408	-1.000	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.400	-1.000	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.384	-1.000	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.420	-1.000	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.428	-1.000	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.430	-1.000	
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.719	-1.000	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.732	-1.000	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.723	-1.000	
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.120	-1.000	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.111	-1.000	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.141	-1.000	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.155	-1.000	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.160	-1.000	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.167	-1.000	
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		10.521	-1.000	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		10.535	-1.000	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		10.539	-1.000	
E 436 GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.478	-1.000	
KNICK GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.478	-1.000	

101 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 10

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-LIN
TITRATIONEN IN 20 PROZ. DMSO

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(E)	KORR	ABW
E 436					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		1.967	-0.998	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.860	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.853	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.619	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.611	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.607	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.613	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.136	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.141	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.153	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.148	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.315	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.314	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.296	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.603	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.589	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.598	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.291	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.295	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.242	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.784	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.763	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.757	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.474	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.484	-1.000	

Zeichenerklärungen

$[H_3O^+]$ c_{H_3O}	-analytische (molare) Konzentration
a_{H_3O}	Aktivität
$f\pm$	mittlerer Aktivitätskoeffizient
c_B	Konzentration des vorgelegten, bei Titrationen im allgemeinen jedoch nicht zu bestimmenden Gegenions
c_T	Konzentration des durch die Reagenzlösung zugeführten, nicht reagierenden Ions
c_o	Konzentration der vorgelegten Lösung vor einer eventuellen Verdünnung auf das Titrationsvolumen
c_A	Anfangskonzentration der vorgelegten Lösung in der Gesamtvorlage
c_R	Konzentration der Reagenzlösung (Normalität)
V_o	Volumen der vorgelegten Lösung vor einer eventuellen Verdünnung auf das Titrationsvolumen
V_A	Gesamtvolumen der Vorlage, Titrationsvolumen
V_R	Volumen der zugegebenen Reagenzlösung
V_E	Äquivalenzvolumen
HAz	Symbol für eine schwache Säure
Az^-	Anion einer schwachen Säure
BH^+	schwache Kation-Säure
B	korrespondierende Base einer schwachen Kation-Säure

B^-	schwache geladene Base
BH	korrespondierende Säure zu einer schwachen geladenen Base
σ	Elektrodensteilheit
pH_o	Elektrodennullpunkt
E^o	Standardpotential der Meßkette ohne Überführung
pH(M)	gemessener pH-Wert
pH(S)	auf Standardpuffer bezogener pH-Wert
J	Ionenstärke
K_w^a	Ionenprodukt des Wassers
K_s^a	Dissoziationskonstante einer schwachen Säure
K_b^a	Dissoziationskonstante einer schwachen Base
F	FARADAY-Konstante
R	allgemeine Gaskonstante
T	absolute Temperatur
E	Extinktion (bei photometrischen Messungen), Potential (bei EMK-Messungen)
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
α	Dissoziationsgrad
Λ	gemessene Leitfähigkeit
Λ_c	Äquivalentleitfähigkeit
Λ_o	Äquivalentleitfähigkeit bei verschwindender Konzentration

Literaturverzeichnis

1) BATES, R.G., J. Res. Nat. Bur. Stand. 66 A, 179 (1962)

2) BELL, P.H. und R.O. ROBLIN JR., J.Amer.Chem.Soc., 64, 2905 (1942)

3) BENET, L.Z. und J.E. GOYAN, J. Pharm. Sci. 54, 983 (1965)

3a) BENET, L.Z. und J.E.GOYAN, J. Pharm. Sci. 54, 1179 (1965)

4) BJERRUM, N., Z. Elektrochemie 24, 321 (1918)

5) BRDICKA, R., Grundlagen der physikalischen Chemie, DVW Berlin 1968[7]

6) BRUCKENSTEIN, S. und I.M. KOLTHOFF, J.Amer.Chem.Soc., 78, 10 (1956), 78, 2974 (1956)

7) DEBYE, P. und E. HÜCKEL, Physik. Z. 24, 185 (1923)

8) EBEL, S., Habilitationsschrift Marburg 1968

9) EBEL, S., Z. Anal. Chem. 245, 108 (1969)

10) EBEL, S., Arch. Pharmaz. 302, 856 (1969)

11) EBEL, S. und S. KALB, Z. Anal. Chem. 260, 345 (1972)

12) EBEL, S. und R. KRÖMMELBEIN, Z. Anal. Chem. 256, 28 (1971)

13) FORTUIN, J.M.U., Anal. Chim. Acta 24, 175 (1961)

14) FUOSS, R.M., J.Amer.Chem.Soc. 57, 488 (1935)

15) GOLDSTEIN, A., L. ARONOW, S.M. KALMAN, Principles of Drug Action, Harper International Edition, New York, 1969

16) GÜNTELBERG, E., Z. Phys. Chem. 123, 199 (1926)

17) GUGGENHEIM, E.A., Phil. Mag. 19, 588 (1935)

18) GRAN, G., Analyst 77, 661 (1952)

19) GRAN, G. und B. ALTHIN, Acta Chem. Scand. 4, 967 (1950)

20) HAHN, F.L., pH und potentiometrische Titrierungen, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1964)

21) HARNED, H.S. und R.A. ROBLIN, Trans. Faraday Soc. 36, 973 (1940)

22) HOFSTEE, B.H.J., Science 131, 39 (1960)

23) JACOBS, M.H., Symp. Quant. Biol. 8, 30 (1940)

24) JENKINS, D.A. und J.L. LATHAM, J. Chem. Educat. 43, 82 (1966)

25) KIELLAND, J., J.Amer.Chem.Soc. 59, 1675 (1937)

26) KING, E.J., Acid Base Equilibria, Pergamon Press, New York 1965

27) KOLTHOFF, I.M. und S. BRUCKENSTEIN, J.Amer.Chem.Soc. 78, 1 (1956)

28) KORTÜM, G., Z. physik. Chemie 31, (1935)

29) KORTÜM, G., Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1966

30) KÜSTER, F.W., Z. Anorg. Chem. 13, 134 (1897)

31) LEESON, L.J. und M. BROWN, J. Pharm. Sci. 55, 431 (1966)

32) LEVY, R.A. und M. ROWLAND, J. Pharm. Sci. 60, 8,1155 (1971)

33) Mc INNES, D.A. und T. SHEDLOVSKY, J.Amer.Chem.Soc. 54, 1429 (1932)

34) NOYES, A.A., Z. physik. Chemie 52, 634 (1904)

35) PESTEMER, M. und D. BRÜCK in HOUBEN-WEYL, Bd. III/2 S. 754 f

36) RAO, T.S., A.A. BODHE und B.R. GANDHE, J. Chromatogr., 59, 151 (1971)

37) RITSON, D.M. und J.B. HASTED, J. chem. Physics 16, 11 (1943)

38) ROBINSON, R.A., R.H. STOKES , Elektrolyte Solutions,, Butterwoth, London 1959

39) ROY, R.N. und W. VERNON, J. Chem. Thermodynamics 3, 769 (1971)

40) SCHWABE, K., Naturwissenschaften 44, 350 (1957)

41) SHEDLOVSKY, T.J. Franklin Inst. 225, 739

42) SÖRENSEN, S.P., Biochem. Z. 21, 131 und 201 (1909)

43) STAPLES, B.R. und R.G. BATES, J. Res. Nat. Bur. Stand. 73A, 37 (1968)

44) TUBBS, C.F., Anal. Chem. 26, 1670 (1954)

45) WADDELL, W.J., J. Clin. Invest. 36, 1217 (1957)

46) WALDEN, P., H. ULICH, G. BUSCH, Z. physik. Chemie 123, 429

47) WILSON, I.B. und F. BERGMANN, J. Biol. Chem. 185, 479 (1950)

ANHANG

Tabellen mit Ergebnissen

89 07624 BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 03.01.73 15

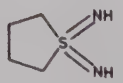
AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BERF
TITRATIONEN IN WASSER

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
E 436 KOMB.GL	HYDROCHINON		10.074	0.008	
E 436 KOMB.GL	HAAKE S1 [1]		8.498	0.005	
E 436 KOMB.GL	HAAKE S1		8.517	0.008	
E 436 KOMB.GL	HAAKE S2		8.266	0.008	
E 436 KOMB.GL	HAAKE S2		8.272	0.012	
E 436 KOMB.GL	HAAKE S3		9.319	0.010	
E 436 KOMB.GL	HAAKE S3		9.340	0.013	
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.130	0.004	-0.019
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.163	0.008	0.014
E 436 KOMB.GL	NATRIUMACETAT	9.243	9.311	0.002	0.068
E 436 KOMB.GL	NATRIUMACETAT	9.243	9.330	0.004	0.087
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.253	0.011	0.008
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.233	0.005	-0.012
E 436 KOMB.GL	HEPTAMINOL-HCL		10.389	0.009	
E 436 KOMB.GL	HEPTAMINOL-HCL		10.421	0.011	

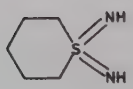
AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
MITTELWERT 0.008
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.029

1) *vom Arbeitskreis Prof. HAAKE hergestellte Substanzen :*

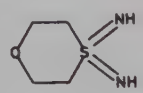
S1:



S2:



S3:



172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 33

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN WASSER
MESSREIHE K8

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.417	0.003	0.006
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.391	0.005	-0.020
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.797	0.009	0.041
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.764	0.004	0.008
E 436 KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.958	0.003	-0.071
E 436 KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.926	0.003	-0.103
E 436 KOMB.GL	P-NITROPHENOL	7.149	7.146	0.003	-0.003
E 436 KOMB.GL	P-NITROPHENOL	7.149	7.166	0.002	0.017
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.416	0.003	0.038
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.406	0.003	0.028
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.216	0.008	-0.029
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.216	0.008	-0.029

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN

MITTELWERT	0.004
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN	0.045

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 31

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN WASSER LAUGE ENTHAELT 1 PROZ. KARBONAT
MESSREIHE K1

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.311	0.013	-0.100
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.319	0.012	-0.092
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.683	0.004	-0.073
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.683	0.004	-0.073
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.802	0.005	-0.227
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.789	0.007	-0.240
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.807	0.003	-0.222
E 436					
KOMB.GL	P-NITROPHENOL	7.149	7.023	0.004	-0.126
E 436					
KOMB.GL	P-NITROPHENOL	7.149	7.022	0.004	-0.127
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.306	0.009	-0.072
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.306	0.008	-0.072
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.125	0.003	-0.120
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.112	0.006	-0.133

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN

MITTELWERT	0.006
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN	0.148

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 29

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN WASSER LAUGE ENTHAELT 2 PROZ. KARBONAT
MESSREIHE K2

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.322	0.013	-3.089
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	3.293	0.017	-1.463
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.577	0.007	-3.179
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.581	0.008	-3.175
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.796	0.004	-3.233
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.791	0.004	-3.238
E 436					
KOMB.GL	P-NITROPHENOL	7.149	7.021	0.004	-3.128
E 436					
KOMB.GL	P-NITROPHENOL	7.149	7.020	0.004	-3.129
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.305	0.007	-3.073
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.305	0.006	-3.073
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.103	0.006	-3.142
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.110	0.004	-3.135

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
MITTELWERT 0.007
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.468

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 14

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 20 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ARM
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		1.758	0.017	
AUTOM GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		1.667	0.038	
E 436 GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.852	0.003	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.845	0.003	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.856	0.004	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.657	0.005	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.675	0.005	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.674	0.004	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.042	0.003	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.032	0.003	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.048	0.004	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.329	0.002	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.334	0.003	
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.335	0.004	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.750	0.004	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.716	0.003	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.716	0.003	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.460	0.004	
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.447	0.007	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.468	0.005	
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.885	0.005	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.877	0.003	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.890	0.003	
E 436 GL-AGCL	HEPTAMINOL		9.659	0.012	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL		9.677	0.009	
	MITTELWERT			0.006	

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 9

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 40 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
E 436					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.451	0.003	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.951	0.003	
E 436					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.931	0.006	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.981	0.004	
E 436					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.725	0.004	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		7.808	0.009	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		7.813	0.008	
E 436					
GL-AGCL	ETAFENON		7.795	0.007	
KNICK					
GL-AGCL	APTIN (R)		8.822	0.004	
KNICK					
GL-AGCL	APTIN (R)		8.819	0.003	
KNICK					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.781	0.137	
E 436					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.347	0.012	
KNICK					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.415	0.018	
E 436					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.383	0.005	
E 436					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.418	0.005	

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 17

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 60 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		3.536	0.045	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		3.560	0.052	
E 436 GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		3.536	0.048	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.802	0.026	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.782	0.026	
E 436 GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.754	0.029	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.312	0.016	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.308	0.017	
E 436 GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.305	0.016	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.632	0.029	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.639	0.024	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.627	0.030	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.607	0.024	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.606	0.024	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.615	0.024	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.936	0.033	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.929	0.040	
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.921	0.040	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.983	0.033	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.976	0.038	
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.947	0.046	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		10.558	0.042	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		10.573	0.039	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		10.596	0.031	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		12.100	0.020	
	MITTELWERT			0.032	

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 18

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 60 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		12.093	0.027	
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		12.102	0.026	
KNICK GL-AGCL	APTIN (R)		8.533	0.041	
E 436 GL-AGCL	APTIN (R)		8.588	0.038	
KNICK GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.158	0.035	
E 436 GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.175	0.036	
KNICK GL-AGCL	ETAFENON		7.416	0.044	
KNICK GL-AGCL	ETAFENON		7.442	0.041	
E 436 GL-AGCL	ETAFENON		7.467	0.034	
E 436 GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.883	0.044	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.866	0.050	
E 436 GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.909	0.031	
KNICK GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.049	0.031	
E 436 GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.067	0.042	
KNICK GL-AGCL	OXYFEDRIN		7.660	0.038	
KNICK GL-AGCL	OXYFEDRIN		7.633	0.044	
KNICK GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.802	0.017	
E 436 GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.751	0.022	
KNICK GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.553	0.037	
KNICK GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.535	0.043	
E 436 GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.522	0.054	

172 5/62A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 28

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 80 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMET.	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		4.317	0.033	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		4.397	0.044	
E 436 GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		4.388	0.042	
AUTOM GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		5.497	0.022	
E 436 GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		5.461	0.022	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		5.591	0.023	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		6.245	0.020	
E 436 GL-AGCL	MANDELSAEURE		6.233	0.020	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		6.154	0.016	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		6.161	0.018	
E 436 GL-AGCL	MANDELSAEURE		6.169	0.016	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		7.642	0.027	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		7.672	0.023	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		7.689	0.020	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		7.607	0.037	
AUTOM GL-AGCL	ESSIGSAEURE		7.530	0.035	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		7.634	0.022	
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL		9.771	0.041	
AUTOM GL-AGCL	4-NITROPHENOL		9.745	0.050	
AUTOM GL-AGCL	4-NITROPHENOL		9.797	0.033	
AUTOM GL-AGCL	3-NITROPHENOL		11.322	0.032	
AUTOM GL-AGCL	3-NITROPHENOL		11.376	0.023	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		11.366	0.027	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.688	0.008	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.702	0.013	
	MITTELWERT			0.027	

172 0762A RINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 21

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 80 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.679	0.012	
E 436					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		12.872	0.033	
AUTOM					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		12.584	0.067	
AUTOM					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		12.792	0.037	
E 436					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		9.218	0.015	
AUTOM					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		9.190	0.014	
AUTOM					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		9.295	0.015	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		8.014	0.022	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		7.946	0.021	
E 436					
GL-AGCL	ETAFENON		7.956	0.043	
KNICK					
GL-AGCL	APTIN (R)		9.231	0.038	
KNICK					
GL-AGCL	APTIN (R)		9.283	0.062	
E 436					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.583	0.060	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.595	0.060	
E 436					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		9.278	0.045	
KNICK					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		9.180	0.048	
KNICK					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.760	0.050	
KNICK					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.720	0.056	
E 436					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.735	0.064	
KNICK					
GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.646	0.038	
E 436					
GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.693	0.017	
KNICK					
GL-AGCL	IPROVERATRIL		7.700	0.021	

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 23

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER6
TITRATIONEN IN 40 PROZ. DMSO

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(X)	SREL	ABW
E 436					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.851	0.020	
E 436					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.865	0.033	
KNICK					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.892	0.039	
KNICK					
GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.569	0.086	
E 436					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.871	0.019	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.898	0.025	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.880	0.021	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.545	0.014	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.529	0.011	
E 436					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.534	0.017	
E 436					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.688	0.025	
E 436					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.676	0.023	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.677	0.023	
E 436					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.193	0.016	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.118	0.029	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.110	0.028	
KNICK					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.748	0.031	
KNICK					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.715	0.034	
E 436					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.724	0.016	
E 436					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.725	0.018	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.681	0.024	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.739	0.020	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.164	0.024	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.158	0.026	
E 436					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.113	0.024	
	MITTELWERT			0.025	

172 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 24

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
NACH DEM BASISGLEICHUNGSSATZ MIT DEM PROGRAMM KS-BER
TITRATIONEN IN 40 PROZ. DMSO

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TB)	PK(M)	SREL	ABW
E 436 GL-AGCL	APTIN (R)		9.953	0.018	
KNICK GL-AGCL	APTIN (R)		9.966	0.014	
KNICK GL-AGCL	APTIN (R)		9.953	0.013	
E 436 GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		11.023	0.026	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		11.030	0.025	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.928	0.051	
E 436 GL-AGCL	PROPRANOLOL		9.899	0.007	
KNICK GL-AGCL	PROP.ANOLOL		9.879	0.006	
E 436 GL-AGCL	PROPRANOLOL		9.876	0.034	

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-LIN
TITRATIONEN IN WASSER
2. MESSREIHE

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE	3.411	3.347	-1.000	-0.064
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE	3.411	3.383	-1.000	-0.028
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE	3.411	3.333	-1.000	-0.078
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE	4.212	4.186	-1.000	-0.026
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE	4.212	4.183	-1.000	-0.029
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE	4.756	4.759	-1.000	0.003
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE	4.756	4.755	-1.000	-0.001
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE	4.756	4.748	-1.000	-0.008
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE	4.756	4.743	-1.000	-0.013
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.110	-1.000	-0.039
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL	8.399	8.331	-1.000	-0.068
AUTOM GL-AGCL	3-NITROPHENOL	8.399	8.357	-1.000	-0.042
AUTOM GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.156	-0.999	0.007
AUTOM GL-AGCL	4-NITROPHENOL	7.149	7.132	-1.000	-0.017
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.329	-1.000	0.084
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.316	-1.000	0.071
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.327	-1.000	0.082
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.379	-1.000	0.001
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.421	-1.000	0.043
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.405	-1.000	0.027
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.366	-0.999	-0.012

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.046

101 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 15

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS*_IN
TITRATIONEN IN WASSER
MESSREIHE K0

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.416	-1.000	0.005
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.398	-1.000	-0.013
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.784	-1.000	0.028
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.756	-1.000	-0.000
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	6.066	-1.000	0.037
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	6.039	-1.000	0.010
E 436					
KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.150	-1.000	0.001
E 436					
KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.165	-1.000	0.016
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.420	-1.000	0.042
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.411	-1.000	0.033
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.319	-1.000	0.074
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.319	-1.000	0.074
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.319	-1.000	0.074
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.341	-1.000	0.096

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.049

151 8762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 17

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-_IN
TITRATIONEN IN WASSER ,LAUGE ENTHAELT 1 PROZ. KARBONAT
MESSREIHE K1

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.332	-1.000	-0.079
E 436 KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.338	-1.000	-0.073
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.689	-1.000	-0.067
E 436 KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.691	-1.000	-0.065
E 436 KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.917	-1.000	-0.112
E 436 KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.911	-1.000	-0.118
E 436 KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.923	-1.000	-0.106
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.028	-1.000	-0.121
E 436 KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.027	-1.000	-0.122
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.327	-1.000	-0.051
E 436 KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.321	-1.000	-0.057
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.238	-1.000	-0.007
E 436 KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.232	-1.000	-0.013

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.088

191 8/62A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 04.01.73 19

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-LIN
TITRATIONEN IN WASSER ,LAUGE ENTHAELT 2 PROZ. KARBONAT
MESSREIHE K2

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
E 436					
KOMB.GL	MANDELSAEURE	3.411	3.341	-1.000	-0.070
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	3.321	-1.000	-1.435
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.591	-1.000	-0.165
E 436					
KOMB.GL	ESSIGSAEURE	4.756	4.595	-1.000	-0.161
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.912	-1.000	-0.117
E 436					
KOMB.GL	HYDROXYLAMIN-HCL	6.029	5.907	-1.000	-0.122
E 436					
KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.027	-1.000	-0.122
E 436					
KOMB.GL	4-NITROPHENOL	7.149	7.027	-1.000	-0.122
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.319	-1.000	-0.059
E 436					
KOMB.GL	P-CHLORPHENOL	9.378	9.317	-1.000	-0.061
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.224	-1.000	-0.021
E 436					
KOMB.GL	AMMONIUMCHLORID	9.245	9.225	-1.000	-0.020

AUS DEN VORLIEGENDEN MESSWERTEN ERGEBEN SICH FOLGENDE
FEHLERRECHNUNGEN FUER DIE EINGESETZTEN EICHSUBSTANZEN
VARIANZ DER ABWEICHUNGEN 0.446

200 8762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 05.01.73 21

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-LIN
TITRATIONEN IN 20 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(E)	KORR	ABW
E 436					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.853	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.846	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.840	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.650	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.668	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		4.665	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.035	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.033	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		5.047	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.350	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.332	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		7.339	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		8.756	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.469	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.454	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.462	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.895	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.882	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		9.886	-1.000	

230 0/62A BINDER KS-LIST - ZRA MARBURG 05.01.73 8

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-IN
TITRATIONEN IN 40 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
KNICK GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.623	-0.998	
E 436 GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.628	-1.000	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.110	-1.000	
E 436 GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.102	-1.000	
KNICK GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		10.137	-1.000	
KNICK GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.916	-1.000	
KNICK GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.899	-1.000	
E 436 GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.862	-1.000	
KNICK GL-AGCL	ETAFENON		7.953	-0.999	
KNICK GL-AGCL	ETAFENON		7.963	-1.000	
E 436 GL-AGCL	ETAFENON		7.940	-0.999	
KNICK GL-AGCL	APTIN		8.982	-1.000	
KNICK GL-AGCL	APTIN		8.982	-1.000	
KNICK GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.907	-0.841	

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-_IN
TITRATIONEN IN 60 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(*)	KORR	ARW
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.962	-0.999	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.977	-0.999	
E 436 GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.953	-0.999	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.271	-1.000	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.258	-1.000	
E 436 GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.243	-1.000	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.774	-1.000	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.774	-1.000	
E 436 GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.772	-1.000	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.997	-1.000	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.014	-1.000	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.012	-1.000	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.001	-1.000	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.001	-1.000	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.006	-1.000	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.354	-1.000	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.337	-1.000	
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		8.311	-1.000	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.196	-1.000	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.185	-1.000	
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.168	-0.999	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.650	-1.000	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.658	-1.000	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.649	-1.000	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.027	-0.999	

280 0762A RINDER KS-LIST ZRA MARBURG 05.01.73 24

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-_IN
TITRATIONEN IN 60 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(1)	KORR	ABW
KNICK					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.024	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.042	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		7.595	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		7.619	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		7.956	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		7.935	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		7.949	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.199	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.191	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.215	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	IPROVERATRIL		6.606	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	IPROVERATRIL		6.597	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		6.965	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		6.959	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	ETAFENON		6.955	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	APTIN (R)		7.972	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	APTIN (R)		8.003	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	OXYFEDRIN		7.142	-0.997	
KNICK					
GL-AGCL	OXYFEDRIN		7.135	-0.998	
KNICK					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.192	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.158	-1.000	

2^10 0762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 05.01.73 26

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-LIN
TITRATIONEN IN 80 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(I)	KORR	ABW
KNICK					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		3.751	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		3.814	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		3.725	-1.000	
AUTOM					
GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.946	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.917	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.958	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.654	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.652	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.565	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.579	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	MANDELSAEURE		5.579	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.940	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.961	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	BENZOESAEURE		6.966	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.999	-1.000	
AUTOM					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.924	-0.996	
E 436					
GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.996	-1.000	
AUTOM					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		10.333	-1.000	
AUTOM					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		10.353	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	3-NITROPHENOL		10.364	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.903	-1.000	
AUTOM					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		2.807	0.037	
AUTOM					
GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.924	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.059	-0.997	
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.100	-0.998	

270 8762A RINGER KS-LIST ZRA MARBURG 05.01.73 27

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEURE BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-_IN
TITRATIONEN IN 80 PROZ. ISOPROPANOL

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ARM
KNICK					
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.073	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.792	-1.000	
AUTOM					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.477	-0.993	
AUTOM					
GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.681	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.642	-1.000	
AUTOM					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.649	-0.999	
AUTOM					
GL-AGCL	PROPRANOLOL		8.705	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		7.558	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	ETAFENON		7.571	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	ETAFENON		7.502	-0.998	
KNICK					
GL-AGCL	APTIN (R)		8.665	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	APTIN (R)		8.630	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	APTIN (R)		8.619	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	APTIN (R)		8.600	-1.000	
E 436					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.871	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.824	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.851	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		9.852	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.343	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.354	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.269	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	PRENYLAMIN		8.297	-0.999	
KNICK					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.240	-1.000	
KNICK					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.183	-0.999	
E 436					
GL-AGCL	CARBOCHROMEN		8.198	-1.000	

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-_IN
TITRATIONEN IN 20 PROZ. DMSO

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	KORR	ABW
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		1.947	-0.998	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.860	-1.000	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		3.853	-1.000	
KNICK GL-AGCL E 436	3-NITROPHENOL		8.603	-1.000	
GL-AGCL E 436	3-NITROPHENOL		8.589	-0.999	
GL-AGCL KNICK	3-NITROPHENOL		8.598	-1.000	
GL-AGCL KNICK	4-NITROPHENOL		7.315	-1.000	
GL-AGCL E 436	4-NITROPHENOL		7.314	-1.000	
GL-AGCL E 436	4-NITROPHENOL		7.296	-1.000	
GL-AGCL KNICK	AMMONIUMCHLORID		9.291	-0.999	
GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.295	-1.000	

200 8762A BINDER KS-LIST ZRA MARBURG 05.01.73 30

AUSWERTUNG DER DATEN FUER DIE BESTIMMUNG VON
DISSOZIATIONSKONSTANTEN SCHWACHER SAEUREN BZW. BASEN
UEBER LINEARISIERUNG DER TITRATIONSKURVE MIT DEM PROGRAMM KS-LIN
TITRATIONEN IN 40 PROZ. DMSO

MESSMETH	SUBSTANZ	PK(TH)	PK(M)	SREL	ABW
E 436 GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.865	0.033	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROBENZOESAEURE		2.892	0.039	
KNICK GL-AGCL	2,4-DINITROPHENOL		4.569	0.086	
E 436 GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.871	0.015	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.890	0.020	
KNICK GL-AGCL	MANDELSAEURE		4.880	0.021	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.545	0.014	
KNICK GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.529	0.011	
E 436 GL-AGCL	BENZOESAEURE		5.504	0.017	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.688	0.025	
E 436 GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.676	0.023	
KNICK GL-AGCL	ESSIGSAEURE		6.677	0.023	
E 436 GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.103	0.016	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.118	0.029	
KNICK GL-AGCL	4-NITROPHENOL		8.110	0.028	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.748	0.031	
KNICK GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.715	0.034	
E 436 GL-AGCL	3-NITROPHENOL		9.724	0.016	
E 436 GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.725	0.018	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.681	0.024	
KNICK GL-AGCL	AMMONIUMCHLORID		9.739	0.025	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.164	0.024	
KNICK GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.158	0.026	
E 436 GL-AGCL	P-CHLORPHENOL		11.113	0.024	
E 436 GL-AGCL	HEPTAMINOL-HCL		11.023	0.026	
	MITTELWERT			0.026	

Lebenslauf

Am 10. Juni 1945 wurde ich als Sohn des Apothekers Ernst Binder und der Apothekerin Cornelie Binder, geb. Dippon, in Stuttgart geboren. Nach der Grundschule (1952-1956) besuchte ich das Eberhard-Ludwigs-Gymnasium in Stuttgart, wo ich 1965 die Reifeprüfung bestand. Meine Lehrzeit in der Hof-Apotheke in Stuttgart beendete ich im März 1967 mit der pharmazeutischen Vorprüfung in Stuttgart. Ab Sommer-Semester 1967 studierte ich an der Philipps-Universität in Marburg Pharmazie, wo ich im April 1970 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte. Im Sommersemester 1970 folgte das Praktikum für Fortgeschrittene am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg. Seit Juli 1970 bin ich dort als Doktorand von Prof. Dr. S. Ebel tätig und von Mai 1970 bis Mai 1972 als wissenschaftliche Hilfskraft, seit Juni 1972 als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Böhme, Büsing, Dimroth, Ebel, Führer, Haake, Hartke, Kating, Koransky, Kuhn, Kunz, List, Neidlein, Nöth, Nultsch, Schmid, Schmitz, Seitz, Siess, Stamm, Stuke, Unterhalt, Walcher und Willuhn.